

**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Иркутский государственный университет»**

**Иркутский филиал  
федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института лазерной физики Сибирского отделения  
Российской академии наук**

*На правах рукописи*

**Лазарева Наталья Львовна**

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, профессор  
Мартынович Евгений Фёдорович

Иркутск – 2021

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. Пространственно-модуляционные люминесцентные методы исследования ориентации квантовых систем в кристаллических средах .....	17
1.1. Введение к главе 1 .....	17
1.2. Центры окраски в кристаллах $Al_2O_3$ (литературный обзор) .....	22
1.3. Экспериментальное исследование спектров и кинетики люминесценции .....	25
1.4. Теоретическое исследование кинетики люминесценции. Вероятности квантовых переходов в изучаемых центрах окраски .....	36
1.5. Методы определения ориентации центров люминесценции в кристаллах (литературный обзор) .....	45
1.6. Теоретическое обоснование пространственно-модуляционного люминесцентного метода исследования ориентаций квантовых систем в кристаллах .....	50
1.7. Выводы к главе 1 .....	61
Глава 2. Исследование механизма нелинейной фотоионизации анизотропной кристаллической среды методом её возбуждения когерентными парами сдвинутых фемтосекундных лазерных импульсов .....	64
2.1. Введение к главе 2 .....	64
2.2. Методы формирования дефектов в кристаллах когерентными парами фемтосекундных лазерных импульсов и экспериментальная техника .....	65
2.3. Экспериментальные результаты и теоретическое обоснование .....	70
2.4. Выводы к главе 2 .....	79
Глава 3. Исследование преобразования структуры наночастиц в тонких плёнках фторида лития люминесцентными методами .....	81
3.1. Введение к главе 3 .....	81
3.2. Методика эксперимента .....	82
3.3. Экспериментальные результаты, демонстрирующие укрупнение зёрен плёнки при отжиге и их обсуждение .....	83
3.4. Исследование механизма укрупнения зёрен в структуре плёнки. Результаты радиационно-люминесцентных исследований. Контрольные эксперименты по рентгенофазовому анализу .....	85
3.5. Выводы к главе 3 .....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	92
Список сокращений и условных обозначений .....	95
Список литературы .....	96
Список иллюстративного материала .....	107

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования и степень её разработанности.**

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

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

Как следует из мультипольного разложения энергии взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем, наиболее сильным является

электродипольное взаимодействие. Его величина определяется скалярным произведением электрического вектора поля и вектора дипольного момента перехода квантовой системы. Она зависит от взаимной ориентации этих двух векторов. Очевидно, что наличие информации об ориентации дипольного момента квантового перехода, которая обычно связана с ориентацией характерной оси самой квантовой системы, имеет ключевое значение. Поэтому методы определения ориентации квантовых систем разрабатываются с давних времён. Следует отметить работы С. И. Вавилова, П. П. Теофилова, Н. Д. Жевандрова, М. В. Фока, К. Ли, Д. М. Крауфорда, И. А. Валбиса, М. Е. Спрингиса, Е. Ф. Мартыновича, С. А. Зилова и др. исследователей. Тем не менее, известные методы исследования ориентации элементарных излучателей в кристаллических средах весьма трудоёмки и не всегда приводят к однозначным результатам. Поэтому расширение арсенала подобных методов, использование при этом новых подходов, является актуальной задачей.

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

А. Куайрона, А. Мысыровица, В. П. Кандидова, С. В. Чекалина, Ч. Б. Лущика, И. К. Витола, Г. Херша, Д. Пули, В. С. Попова, С. В. Гарнова, А. М. Жёлтикова, Е. Ф. Мартыновича, В. П. Дресвянского и многих других.

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

**Цели и задачи работы.** Цель диссертационной работы состоит в развитии новых люминесцентных методов исследования линейного и нелинейного взаимодействия лазерного излучения с диэлектрическими кристаллами и применении этих методов для изучения механизмов образования и свойств точечных дефектов, индуцированных в этих кристаллах лазерным излучением и жёсткой радиацией.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

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

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

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

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

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

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

**Научная новизна** диссертационного исследования обусловлена тем, что перечисленные выше задачи были поставлены **впервые**, а научные

результаты, сформулированные ниже в виде защищаемых научных положений, являются **новыми**.

Ниже более подробно опишем содержание исследований по главам диссертации с изложением полученных **научных результатов**.

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

Также в этой главе приведено подробное исследование свойств одного из основных центров окраски в кристаллах лейкосапфира. Этот центр имеет ориентацию электрических дипольных моментов перехода, обеспечивающую реализацию эффекта пространственной модуляции интенсивности люминесценции в линейном режиме возбуждения. В этих монокристаллах центры окраски с однородным распределением по объему образуются вследствие их предварительного облучения быстрыми нейтронами. Методами сканирующей люминесцентной микроскопии с временным разрешением проведено исследование энергетической структуры данного типа центров окраски и измерение вероятностей квантовых переходов. Эти исследования проведены сочетанием экспериментальных и теоретических методов. Получены новые данные о кинетике люминесценции и вероятностях излучательных и безызлучательных переходов в этих центрах.

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

Кроме того, в данной главе разработан и использован в исследованиях люминесцентный метод измерения относительных концентраций центров окраски, созданных в анизотропных кристаллических средах, обеспечивающий прямую пропорциональность между интенсивностью люминесценции и концентрацией центров окраски с учетом наличия

нескольких возможных ориентаций центров, допускаемых законами симметрии кристаллов.

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

Данный научный факт зарегистрирован впервые реализованным радиационно-люминесцентным методом исследования. Этот метод исследования был сформулирован и применён впервые, поэтому было проведено его дополнительное тестирование независимым методом рентгенофазового анализа. Этот эксперимент подтвердил, что фторид лития, содержащийся в исходной плёнке, при термическом отжиге вступает в химическую реакцию с материалом стеклянной подложки, в результате чего при высокой температуре фторид лития почти полностью замещается фторидом кальция и другими соединениями.

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

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

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

2. Доказано, что пространственная модуляция концентрации центров окраски, индуцированных в оптически одноосном анизотропном кристалле когерентными парами интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов, обусловлена реализацией промежуточного механизма многофотонно-туннельной фотоионизации кристаллического вещества. Возникновение модуляции концентрации центров является экспериментальным признаком, отражающим туннельный характер внутреннего межзонного фотоэффекта. Таким образом, обоснован экспериментальный метод наблюдения смены

механизма внутренней фотоионизации вещества при повышении интенсивности лазерного излучения. Этот метод дополняет подход, основанный на применении параметра адиабатичности Келдыша.

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

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

### **Методология и методы исследования**

Теоретические положения, описанные в первой главе, послужили основой для разработки программного пакета «Фотолюм», созданного и используемого для удобства исследования и графического отображения процессов, протекающих в анизотропных кристаллах средней категории при их взаимодействии с поляризованным оптическим излучением, а также для более полного и корректного описания, теоретического и экспериментального определения характеристик люминесценции.

Для формирования дефектов в кристаллах когерентными парами фемтосекундных лазерных импульсов использовался метод расщепления импульсов в двулучепреломляющих кристаллах. Компоненты пары (обыкновенная и необыкновенная волны) в таком случае распространяются по одному и тому же пути, но с разными скоростями.

Так как мы исследуем распределение концентраций создаваемых центров люминесцентными методами, разработанные нами методики исследований обеспечивают пропорциональность между интенсивностью люминесценции и концентрацией центров люминесценции.

Плёнки фторида лития были приготовлены методом термовакуумного напыления на нагретые подложки из силикатного стекла в камере вакуумного универсального поста ВУП-5 с последующим охлаждением и дальнейшим отжигом на воздухе.

**Достоверность** полученных результатов построением адекватных теоретических моделей, использованием апробированных методов исследования, применением современного высокоточного экспериментального оборудования и поверенных средств измерений, воспроизводимостью результатов измерений и анализом их погрешностей.

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

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

**2.** *Пространственная модуляция концентрации центров окраски, индуцированных в оптически одноосном анизотропном кристалле когерентными парами интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов,*

*обусловлена реализацией промежуточного механизма многофотонно-туннельной фотоионизации кристаллического вещества.*

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

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

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

1. Грант РФФИ № 19–32–90275 Аспиранты «Создание люминесцирующих квантовых систем когерентными парами фемтосекундных лазерных импульсов».

2. Грант РФФИ № 17–52–44015 Монг\_а «Механизмы агрегации и коагуляции дефектов в процессе лазерного дефектообразования при филаментации в кристаллической среде».

3. Грант РФФИ № 16–52–44056 Монг\_а «Анизотропия лазерного дефектообразования в кристаллических средах».

4. Госзадание Минобрнауки РФ на проведение научных исследований (базовая часть) №3.8401-2017/8.9 «Объемные флуоресцентные полноцветные носители визуальной информации».

5. Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг., раздел П.10.1 проект № 0307–2016–0004 «Новые предельно чувствительные люминесцентные методы исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом».

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

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

- 6-й Международный симпозиум «*Modern problems of laser physics*» (MPLP), 25–31 августа 2013 г, Новосибирск;
- Молодёжная Всероссийская конкурс-конференция «*Фотоника и оптические технологии*», 14–16 апреля 2014 г, Новосибирск;
- XIV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh), 30 июня – 5 июля 2014 г, Иркутск;
- *International Congress on Energy Flaxes and Radiation Effects (EFRE): 16th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (16th RPC)*, 21-26 сентября 2014 г, Томск;

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

- 7-й Международный симпозиум и школа для молодых учёных «*Modern problems of laser physics*» (MPLP), 21 августа – 1 сентября 2018 г, Новосибирск;
- XVII Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh), 1–6 июля 2019 г, г. Иркутск;
- Международная конференция *Ultrafast Nonlinear Imaging and Spectroscopy VIII*, 24 августа — 4 сентября 2020 г;
- 7th International Congress on Energy Flaxes and Radiation Effects (EFRE – online), 14-25 сентября 2020 г, г. Томск;
- Первая Всероссийская научная конференция с международным участием *Енисейская фотоника - 2020*, 14–19 сентября 2020 г, г. Красноярск;
- XVIII Молодёжная конференция с международным участием по люминесценции и лазерной физике, 5–10 июля 2021 г, г. Иркутск.

Результаты научной деятельности по теме диссертации опубликованы в 34 печатных работах [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], в том числе 7 публикаций в журналах, входящих в список ВАК, индексируемых в системе Web of Science [26], [27], [28], [29] (переиздание на английском [30]) и Scopus [31], [32], [33], из них три статьи Q1 и Q2, а также патент на изобретение [34] и свидетельство о регистрации программы для ЭВМ [35].

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

## **Глава 1. Пространственно-модуляционные люминесцентные методы исследования ориентации квантовых систем в кристаллических средах**

### **1.1. Введение к главе 1**

Применение новых пространственно-модуляционных люминесцентных методов исследования конденсированного вещества в данной главе будет продемонстрировано на примере взаимодействия лазерного излучения с центрами окраски (ЦО) в кристаллах лейкосапфира (иначе - сапфира, корунда,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Такие кристаллы на сегодняшний день нашли широкое применение не только в ювелирном деле, но и в технике, оптике, лазерной физике, микроэлектронике, медицине. Такой широкий спектр областей применения сапфира обусловлен удачным сочетанием его термических, электрических, механических, оптических и других свойств. С одной стороны, эти особенности лейкосапфира обеспечивают его устойчивость к внешним воздействиям. С другой - являются значительным препятствием для формирования дефектов и преобразования свойств данного типа кристаллов.

Известно, что механизмы возникновения радиационных дефектов при воздействии на кристаллы ионизирующим излучением можно разделить на два класса [36], [37]:

- универсальный ударный механизм создания пар вакансий и междоузельных атомов;
- механизмы дефектообразования при распаде электронных возбуждений [38].

Согласно статье [39], при рассмотрении процессов дефектообразования в твёрдых телах принято различать также два типа механизмов: ударные (быстрые) и неударные (медленные). Процессы рождения  $v, i$ -пар со

временем атомных смещений  $\tau_{\text{см}} \ll \tau_D \equiv \omega_D^{-1}$  ( $\omega_D$  – дебаевская частота) называют ударными, тогда как процессы с  $\tau_{\text{см}} \geq \tau_D$  – неударными. Типичным примером ударного механизма является классический механизм упругих смещений, а эффективного неударного механизма – распад экситонов на френкелевские дефекты ( $e^0$ , R-механизм) в щелочно-галогидных кристаллах.

Кристалл лейкосапфира обладает уникальными свойствами, устойчив к внешнему воздействию. Это играет большую роль при рассмотрении механизмов дефектообразования в этих кристаллах [40]. Согласно данным, представленным в работах [41], [42], [43], [44], [45] в подобных кристаллах реализуется ударный механизм генерации радиационных дефектов [46]. В работе [38] говорится, что ударный механизм создания радиационных дефектов был предложен в 40-х годах в теоретических работах Вигнера, Зейтца и других. Согласно этим работам, в большинстве твёрдых тел точечные радиационные дефекты возникают в основном в результате упругих соударений электронов, протонов и других частиц с ядрами атомов или ионов кристалла [37], [47]. Если энергия, переданная в результате упругого столкновения от движущейся частицы атому (иону), превышает некоторое значение, то атом, выбитый из узла решётки, оставляя вакансию, движется через кристалл. Наименьшее значение энергии, которую необходимо передать одному из атомов кристалла, чтобы он оказался в ближайшей междоузельной позиции, называют пороговой энергией. Если энергия, переданная атому быстрой частицей, меньше пороговой, то смещения атома не происходит, а возникают лишь упругие волны, энергия которых переходит в энергию теплового движения атомов. Опыт показывает, что пороговая энергия примерно в два-три раза больше энергии, необходимой для адиабатического перемещения атома из узла решётки в междоузлие. Так пороговая энергия приблизительно равна 25 эВ для большинства кристаллов, в которых энергия связи атомов составляет примерно 10 эВ. Каждый атом кристалла, получивший от быстрой частицы энергию больше пороговой, может сместиться в междоузлие, в результате

чего одновременно возникают вакансии и междоузельный атом. При этом, если значение энергии смещённых атомов, называемых атомами отдачи, значительно превышает пороговую энергию, то эти первичные атомы отдачи могут, в свою очередь, создавать вторичные атомы отдачи, вторичные — третичные и т. д.. До тех пор, пока энергия смещённых атомов не приблизится к пороговому значению. Возникает каскад атомных смещений.

Из рассмотренного механизма следует, что радиационные точечные дефекты всегда парные, то есть это дефекты Френкеля [36]. Ударные механизмы создания радиационных дефектов универсальны и осуществляются также в ионных кристаллах. При этом возникающие радиационные дефекты могут рождаться как в бездефектных областях кристалла, так и в областях, где имелись дорадиационные нарушения симметрии решётки. Причём наличие изначальных дефектов не является необходимым условием для радиационного создания дефектов [37].

Также многочисленные ЦО образуются в ходе термохимических реакций. Спектры их поглощения и люминесценции занимают всю ультрафиолетовую (УФ), видимую и частично ближнюю инфракрасную (ИК) (до  $\sim 2700$  нм) области спектра. Оптические спектры носят электронно-колебательный характер и уже при температуре кипения жидкого азота в большинстве случаев отчётливо наблюдаются бесфононные (БФЛ) линии в люминесценции и поглощении, что способствует интерпретации спектральных полос и квантовых переходов.

ЦО в сапфире представляют практический интерес благодаря различным возможностям их применения. На ЦО в сапфире были созданы высокочувствительные термолюминесцентные детекторы гамма-излучения [48]. Были продемонстрированы возможности создания детекторов для регистрации частиц, а также смешанных полей гамма-нейтронного излучения [49], [50]. Предложены оптические носители информации [51]. Еще в 1981 г. на ЦО в сапфире были реализованы лазерные элементы и пассивные насыщающиеся затворы [52], [53], [54], [55].

В данной части работы изучается один из основных ЦО в кристаллах  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , облучённых быстрыми нейтронами, который обладает интенсивной полосой оптического поглощения с максимумом 360 нм (по другим работам – 357 и 358 нм), имеющий при 78 К БФЛ с длиной волны 368 нм. Квантовые переходы, формирующие эту полосу, а также сопряжённую с нею полосу люминесценции с максимумом на длине волны 379 нм, изучали Уэлч с соавторами в 1980 г. [56]. Они установили, что эти переходы являются электродипольными. Ответственные за них поглощающие и излучающие электрические диполи ориентированы под углом около 40 градусов к оптической оси кристалла. Эта ориентация соответствует направлению, соединяющему два анионных узла решётки. На этом основании был сделан вывод о том, что ЦО с полосой поглощения 360 нм представляют собой две соседних анионных вакансии, захвативших один или более электронов. Таким образом, согласно результатам исследований, опубликованных Уэлчем с соавторами, данный ЦО следует считать  $F_2$ -центром в неуставленном зарядовом состоянии. Однако в обзоре Эванса [57] этот ЦО определён как  $F_2^+$ -центр, а Сюрдо с соавторами в своих работах считают его центром  $F_2^{2+}$  [58]. Наблюдавшуюся в статье Рахмана с соавторами [59] электронно-колебательную полосу с длиной волны  $\sim 360$  нм в спектре возбуждения авторы также приписали  $F_2^+$ -центрам несмотря на то, что БФЛ этой полосы находилась на длине волны 363,1 нм, а не 368 нм, как в других работах. Однако эту полосу возбуждения 360 нм с её БФЛ 363,1 нм, по нашему мнению, нельзя отождествлять с переходом в изучаемом нами ЦО. Это утверждение основано на том, что Рахман с соавторами при измерении полосы возбуждения с БФЛ 363,1 нм регистрировали свечение на длине волны 460 нм. Однако известно, что в этой области спектра уже нет свечения в изучаемом нами переходе. Это свечение имеет полосу с максимумом на  $\sim 380$  нм и исчезающе малую интенсивность на длине волны 460 нм. Следует констатировать, что БФЛ 363,1 нм, как и связанное с нею электронно-

колебательное крыло поглощения с максимумом вблизи 360 нм, принадлежат другому переходу, а вовсе не тому, который изучаем мы.

В работе [60] кратко были приведены некоторые данные о связи полосы поглощения 360 нм с другой полосой поглощения ЦО сапфира, которая имеет максимум на длине волны 680 нм, БФЛ 756 нм, а также сопряженную спектральную полосу люминесценции с максимумом 830 нм. В этой работе была предложена энергетическая схема данного ЦО, включающая три энергетических уровня и, соответственно, два квантовых перехода, формирующих две названных выше полосы поглощения и две сопряженные с ними полосы люминесценции и их БФЛ. Эта модель нашла подтверждение в работе Спрингиса [61]. Однако, в обзоре Эванса, опубликованном 10 лет спустя, где проведена систематизация оптических спектров ЦО сапфира и приводятся схемы их энергетических уровней и квантовых переходов, интересующий нас ЦО с полосой 360 нм (357 или 358 по разным данным) имеет лишь двухуровневую схему. Здесь необходимо отметить, что задача систематизации электронно-колебательных спектральных полос ЦО и построения схем их энергетических уровней и квантовых переходов не является простой. Это связано с тем, что эти полосы имеют большую ширину и, как правило, перекрываются между собой. Их БФЛ не всегда могут наблюдаться, а силы осцилляторов для разных полос меняются в очень широких пределах. Поэтому квантовые переходы не всегда сопровождаются регистрируемыми спектральными полосами поглощения и в таких случаях могут регистрироваться лишь по люминесценции, если она не потушена. Ожидаемые интенсивности полос поглощения можно оценить по излучательному времени жизни в соответствующих переходах. Известные величины излучательного времени жизни для разных ЦО сапфира имеют значения от единиц наносекунд до 0,1 с. Соответственно, в таких же пределах (восемь порядков) изменяются силы осцилляторов переходов и интенсивности спектральных полос поглощения.

## 1.2. Центры окраски в кристаллах $\text{Al}_2\text{O}_3$ (литературный обзор)

На сегодняшний день проведено большое количество исследований структурных дефектов нейтронно-облучённого сапфира, в частности ЦО в нём. Ещё в конце 80-х годов подобные исследования проводил Е.Ф. Мартынович с соавторами. В 1991 г. он же посвятил этой теме свою диссертацию. Также под его руководством по результатам исследований сапфира и других кристаллов защитили диссертации В. И. Барышников, С. А. Зилов, В. А. Григоров, А. Г. Токарев, В. В. Чумак и другие. Кроме того, изучением данной проблемы занимались Ли и Крауфорд, Эванс и Стапельброк, Спрингис и Валбис, Кортон и Аксельрод, Мильман, Сюрдо и другие исследователи, подробное исследование анион-дефектных монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также анион-дефектной ультрадисперсной керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  представил в своей докторской диссертации Никифоров С. В. [62].

В процессе исследований разные авторы по-разному интерпретировали полосы поглощения в кристаллах сапфира (Таблица 1).

Таблица 1. Интерпретация полос поглощения в сапфире

Максимум полосы поглощения (нм)	Автор	Тип ЦО
305	Атобе с соавторами	$\text{F}_2$
	Эванс	$\text{F}_2$
	Ито с соавторами	$\text{F}_2$
	Сюрдо	$\text{Al}_i^+$ ионы
358	Эванс	$\text{F}_2^+$
	Сюрдо	$\text{F}_2$
450	Эванс	$\text{F}_2^{2+}$
	Атобе с соавторами	$\text{F}_2^+$

Аналогична ситуация с интерпретацией полос люминесценции. Многие исследования проводились большое количество времени назад, когда точность оборудования была невысока. Поэтому для некоторых ЦО были определены лишь верхние пределы величин времени затухания.

Согласно данным, представленным в работе [63], анионная нестехиометрия в корунде может быть создана термохимическим окрашиванием или при облучении частицами [64], [65], [66], [44]. Спектры оптического поглощения таких кристаллов в УФ диапазоне хорошо изучены и в них наблюдают интенсивную полосу 6.05 (6.1) эВ (205 нм), которую связывают с F-центром (кислородная вакансия с двумя захваченными электронами) [67], [68], [69] (эти данные подтверждены в более поздних работах [70], [71], [72], [73]), а также полосы при 4.8 эВ (260 нм) и сильно поляризованную при 5.4 эВ (230 нм), которые относят к поглощению на F<sup>+</sup>-центре (кислородная вакансия с одним захваченным электроном) [68], [69]. Наряду с оптическим поглощением анионных ЦО, достаточно подробно в настоящее время для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследованы спектры люминесценции с максимумами в области 3.0 эВ (415 нм) (свечение F-центра) и при 3.8 эВ (330 нм) (излучательные переходы на F<sup>+</sup>-центре) [68], [69], [74], [75], [76], [77], [78].

Уже длительное время тематике нейтронно-облучённого сапфира, легированного Mg и C, посвящает свои исследования Марк Аксельрод. В своих работах он интерпретировал большое количество зафиксированных им полос люминесценции. К примеру, если обратиться к данным его патента US20030218151 A1, то можно буквально прийти к тому, что одна из важных особенностей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как он считает, состоит в высокой концентрации кислородных вакансий в виде F<sup>+</sup>-центров, заряд которых компенсируется соседними примесными атомами Mg. Данный ЦО имеет полосы поглощения при 230 и 255 нм и излучает при 330 нм. Постоянная времени затухания люминесценции для них составляет 5 нс. Кластер из двух таких дефектов, в свою очередь, образует дефект, состоящий из двух F<sup>+</sup>-центров и двух атомов

Mg. Это  $F_2^{2+}$ -центр, имеющий 2 локализованных электрона. Для него характерна синяя полоса поглощения при  $435\pm 5$  нм и зеленая полоса флуоресценции при  $520\pm 5$  нм, постоянная времени затухания составляет  $9\pm 3$  нс. Был выделен центр люминесценции в кристалле  $Al_2O_3:C,Mg$  с характеристиками: поглощение  $335\pm 5$  нм, флуоресценция  $750\pm 5$  нм, постоянная времени затухания  $80\pm 10$  нс. Данный ЦО был интерпретирован как  $F_2^+$  (2Mg).

Также Аксельродом проводится сравнение люминесцентных характеристик чистых кристаллов сапфира и кристаллов, легированных Mg и C. Как пример, можно привести данные из вышеупомянутого патента: Для  $F_2^{2+}$ -центра  $Al_2O_3:Mg$  присущи характеристики: поглощение  $435\pm 5$  нм, флуоресценция  $520\pm 5$  нм, для  $F_2^+$ : поглощение  $335\pm 5$  нм, флуоресценция  $750\pm 5$  нм. Если рассматривать те же самые ЦО, но для чистого  $Al_2O_3$ , то результаты отличны. Для  $F_2^{2+}$ -центра: поглощение 458 нм, флуоресценция 560 нм [68], для  $F_2^+$ : поглощение 360 нм, флуоресценция 380 нм [79].

В чистом лейкосапфире после процесса отжига был обнаружен ЦО, чьи полосы поглощения и люминесценции близки к таковым для  $F_2^{2+}$ -центра  $Al_2O_3:Mg$ . Данный ЦО характеризуется поглощением 457 нм и люминесценцией 530 и 615 нм [80]. Время жизни для данного ЦО при комнатной температуре составило 1,2 мкс.

Стоит обратить внимание на тот факт, что проведённые на сегодняшний день исследования, как было показано выше, посвящены ближней УФ и видимой области. Сегодня наибольший интерес для исследователей стала представлять ИК - область спектра, ранее редко затрагивавшаяся в исследованиях.

Авторы работы [59] уделили внимание изучению непосредственно свойств ближней ИК-области фотолюминесценции в диапазоне от 0,8 до 2,8 мкм. Ими наблюдалась аномальная температурная зависимость интенсивности люминесценции в двух полосах: 1170 и 2260 нм. В процессе работы авторы изучили поведение спектров люминесценции в

температурном диапазоне от 80 до 300 К. При 260 К наблюдается внушительный подъём интенсивности люминесценции, что, как считают авторы, может иметь хорошие перспективы для применения в перестраиваемых лазерах на ЦО. Природу этого явления они оставляют нераскрытой.

### 1.3. Экспериментальное исследование спектров и кинетики люминесценции

Если исследуемый ЦО имеет трёхуровневую энергетическую схему и соответствующие ей квантовые переходы (Рис. 1.1), как предлагалось в [60], то это найдет отражение в наблюдаемых спектрально-временных характеристиках люминесценции. При импульсном возбуждении в переходе  $1 \rightarrow 3$  разгорание люминесценции, обусловленное переходом  $2 \rightarrow 1$ , должно определяться полным временем жизни на уровне 3, которое, в свою очередь, будет определяться временем затухания свечения в переходе  $3 \rightarrow 1$ .

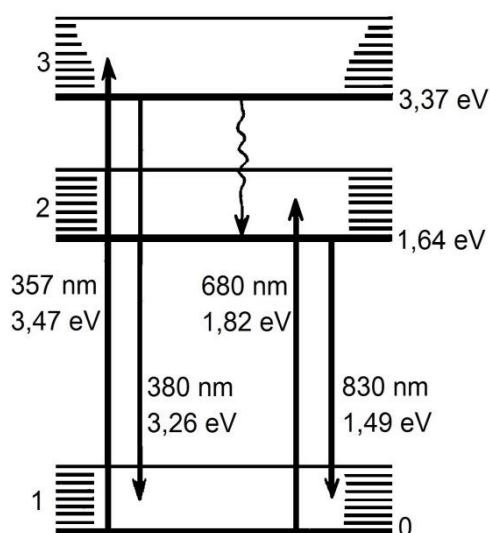


Рис. 1.1. Трёхуровневая энергетическая схема центра окраски [60]

Время затухания свечения в полосе 830 нм для данной схемы должно быть одинаковым при двух способах возбуждения, соответствующих воздействию в коротковолновой (360 нм) и длинноволновой (680 нм) полосах

поглощения. Для регистрации времени затухания в переходе  $3 \rightarrow 1$ , необходимо использовать достаточно короткие импульсы возбуждающего излучения. Поскольку полоса поглощения с длиной волны максимума 357 нм, связанная с переходом  $1 \rightarrow 3$ , относится к числу наиболее интенсивных в сапфире, очевидно, что данный переход является разрешённым и характеризуется высокой вероятностью, что сопровождается малым временем жизни на уровне 3. Дополнительно это время ещё снижается за счет безызлучательного перехода  $3 \rightarrow 2$ . Попытка измерения постоянной времени затухания свечения в коротковолновой полосе совершалась и ранее, однако, из-за недостаточного временного разрешения установки, фактически, была определена лишь верхняя граница времени затухания, равная 0,4 нс [46]. Поэтому представленные ниже исследования были проведены с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200 фирмы PicoQuant GmbH, работающего в режиме время-коррелированного счёта фотонов. В его состав входят пять пикосекундных лазерных источников возбуждения люминесценции. Для нашего эксперимента были использованы два из них. Первый, с длиной волны 375 нм, – для возбуждения в переходе  $1 \rightarrow 3$ . Как следует из вида записанного спектра поглощения исследуемого образца (Рис. 1.2), на этой длине волны поглощение составляет примерно четверть от поглощения в максимуме полосы 357 нм, следовательно, лазер с такой длиной волны вполне можно использовать для описанных экспериментов. Второй лазер, характеризующийся излучением с длиной волны 640 нм, был использован для прямого возбуждения люминесценции в переходе  $1 \rightarrow 2$ , т.е. в полосе поглощения с максимумом 680 нм.

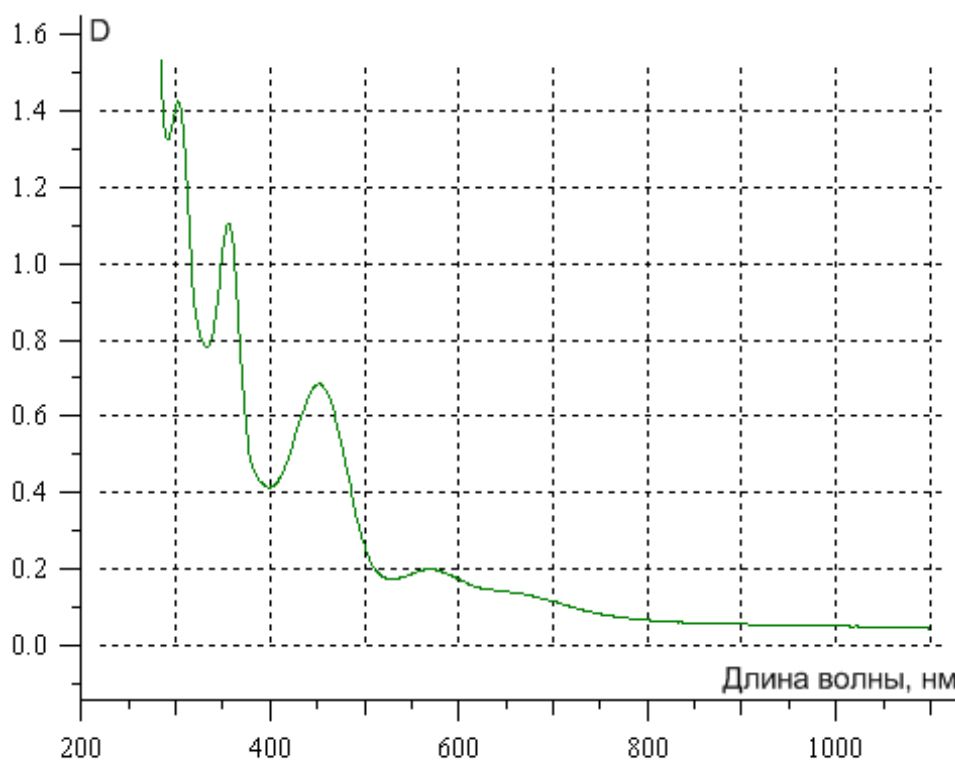


Рис. 1.2 Спектр оптического поглощения исследуемого образца сапфира

Исследуемый монокристалл лейкосапфира был выращен методом горизонтальной направленной кристаллизации. Для создания ЦО образец облучался быстрыми нейтронами в канале активной зоны исследовательского ядерного реактора ИР-8 Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». Для выделения быстрых нейтронов из общего потока реакторного излучения внутри контейнера использовался кадмиевый фильтр. Флюенс быстрых нейтронов составлял  $6 \cdot 10^{18}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. Исследуемый образец был дополнительно термообработан после облучения.

Для записи спектров люминесценции конфокальный микроскоп MicroTime 200 был дополнительно укомплектован спектрофлуориметром Ocean Optics QE65000. Чтобы спектры люминесценции не искажались в результате её перепоглощения в окрашенном кристалле, возбуждающее излучение фокусировалось на малой глубине от поверхности образца (порядка 100 мкм). Из возбуждаемого объёма образца люминесценция собиралась объективом микроскопа и направлялась в спектрофлуориметр.

Для низкотемпературных исследований использовался специальный сопряженный с микроскопом азотный криостат Microstat N фирмы Oxford Instruments.

Для фиксации возможного фотопреобразования ЦО в ходе измерения спектров исследования выполнялись в следующей последовательности. Вначале проводилось измерение исходного спектра, а также кинетики люминесценции при комнатной температуре, после чего образец охлаждался до 78 К. Далее идентичные измерения проводились при температурах от 80 до 420 К с шагом в 20 градусов. В конце проводилось ещё одно контрольное измерение при комнатной температуре.

В процессе измерения спектров для устранения рассеянного на образце возбуждающего излучения в канале регистрации использовался светофильтр с Г-образной спектральной характеристикой пропускания с длиной волны среза 400 нм (при возбуждении лазером с  $\lambda = 375$  нм). При возбуждении лазером с  $\lambda = 640$  нм использовалась комбинация из цветных стеклянных фильтров КС-15 и КС-17. При исследовании кинетики разгорания и затухания люминесценции в коротковолновой полосе использовался узкополосный перестраиваемый светофильтр, настроенный на спектральную область пропускания 390-405 нм.

На Рис. 1.3 показаны спектры люминесценции, возбуждаемой в двух изучаемых полосах поглощения. Рис. 1.3.1. б демонстрирует, что фотолюминесценция, возбуждаемая в полосе 680 нм, имеет слабую зависимость от температуры в интервале 78-420 К. При охлаждении кристалла ширина полосы фотолюминесценции уменьшается, её максимум смещается в длинноволновую сторону. Температурное тушение не развито. При околоазотных температурах наблюдается БФЛ с длиной волны 756 нм.

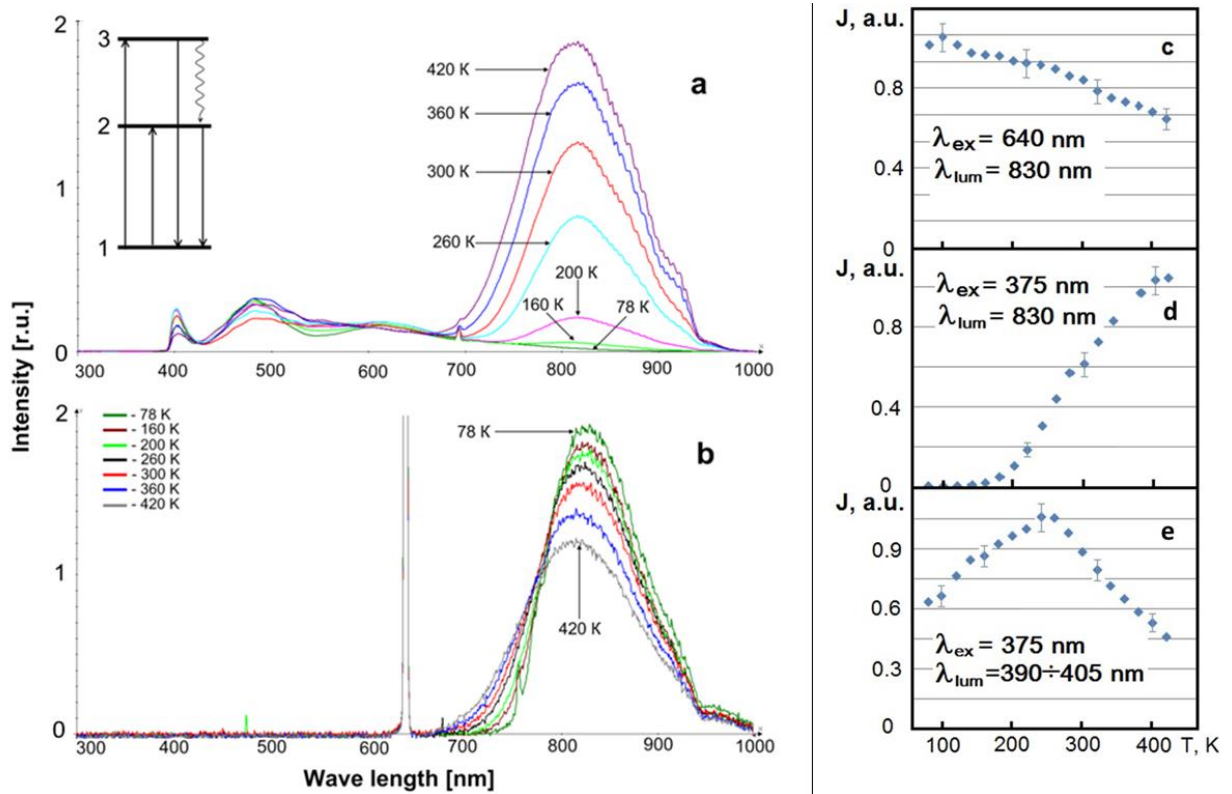


Рис. 1.3 Спектры люминесценции кристалла сапфира при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 375 нм (а) и 640 нм (б) при различных температурах. На вставке – трёхуровневая энергетическая схема; температурные зависимости интенсивностей спектральных полос люминесценции для условий возбуждения и регистрации, указанных на рисунках (с, d, e)

Рис. 1.3.1 а показывает, что при возбуждении в полосе поглощения 360 нм наблюдается сопряженная с ней полоса фотолюминесценции. Её форма на Рис. 1.3.1 а искажена использованным светофильтром, обрезавшим её коротковолновую часть. Данные Рис. 1.3.1. а свидетельствуют о том, что основная доля люминесценции, возбуждаемой в полосе 360 нм, высвечивается в длинноволновой полосе 830 нм. Это является одним из аргументов в пользу того, что полоса люминесценции 830 нм принадлежит тому же ЦО, что и полоса поглощения 360 нм. Ход с температурой интенсивности полосы люминесценции 830 нм различный на Рис. 1.3.1. а и б, подробнее он описан графиками зависимости на вкладке с, d, e. Это тоже укладывается в рамки трёхуровневой модели ЦО. Безызлучательный переход  $3 \rightarrow 2$  при понижении температуры замораживается (Рис. 1.3 d). Поэтому

интенсивность полосы 830 нм на Рис. 1.3.1. а при охлаждении падает почти до нуля.

Необходимо дополнительно прокомментировать ход температурных зависимостей на Рис. 1.3. с и Рис. 1.3. е. Рис. 1.3. с показывает, как уменьшается при нагреве интенсивность спектральной полосы люминесценции, представленной на Рис. 1.3. б. Это уменьшение обусловлено практически лишь температурным изменением формы спектральной полосы. Такое изменение не указывает на снижение выхода люминесценции. Тушения люминесценции в переходе  $2 \rightarrow 1$  нет. Интеграл от интенсивности по спектральному контуру практически не снижается. Это подтверждается также представленными ниже данными по кинетике люминесценции в этом переходе при возбуждении в сопряженной полосе поглощения. Время затухания постоянно, тушения нет. Рост интенсивности коротковолновой полосы люминесценции при охлаждении связан с замораживанием безызлучательного перехода  $3 \rightarrow 2$ . Однако при температурах вблизи 260 К рост интенсивности неожиданно переходит в её падение. Причина здесь та же – температурное изменение спектральных контуров полос поглощения и излучения. Коротковолновая полоса поглощения, связанная с переходом  $1 \rightarrow 3$ , имеет максимум при  $\sim 360$  нм (см. спектр на Рис. 1.2). Возбуждающее лазерное излучение имело длину волны 375 нм, т. е. оно действовало на длинноволновом крыле полосы поглощения. При охлаждении ширина полосы уменьшалась, и она выходила из резонанса с возбуждающим излучением. Поэтому рост интенсивности при охлаждении сменился на её падение.

На Рис. 1.4 - Рис. 1.7 представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании кинетики люминесценции, возбуждаемой в полосах поглощения с максимумами 680 и 360 нм при различных температурах.

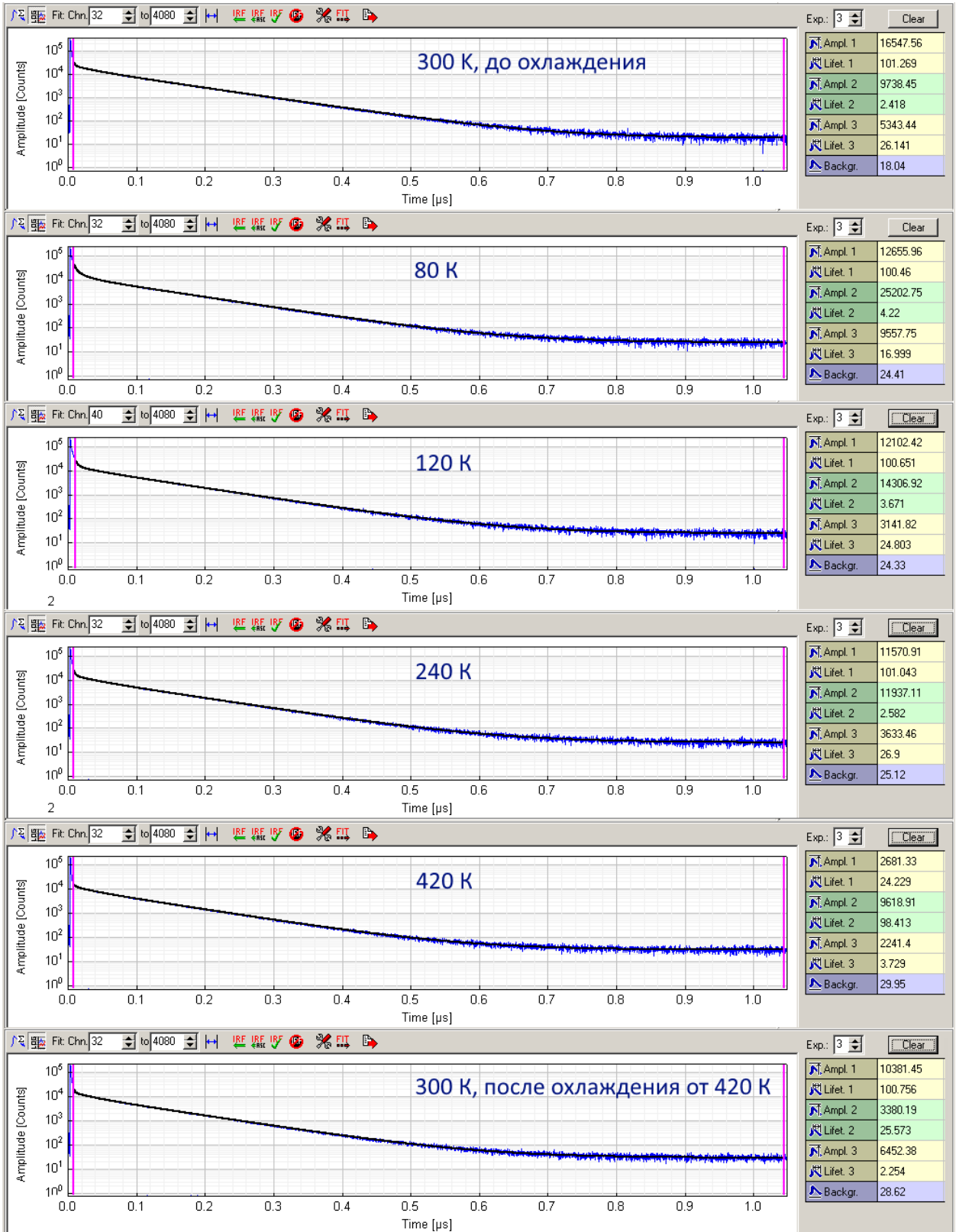


Рис. 1.4 Экспериментальные данные о кинетике люминесценции в полосе с максимумом 830 нм в полулогарифмических координатах при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения (лазер 640 нм) для различных температур кристалла в диапазоне 80-420 К

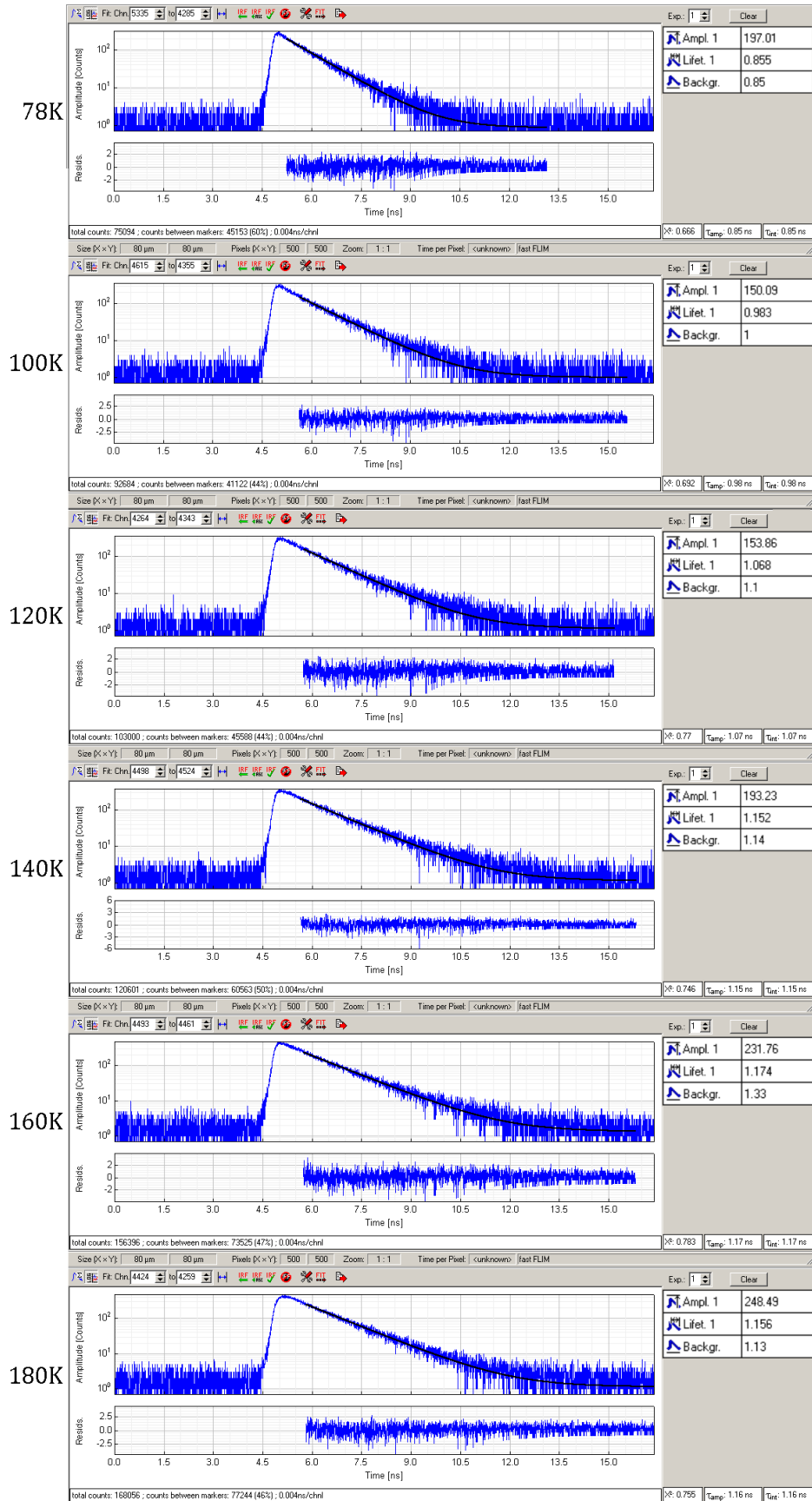


Рис. 1.5 Экспериментальные данные о кинетике люминесценции в полосе 390-405 нм в полулогарифмических координатах при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (лазер 375 нм) для различных температур кристалла в диапазоне 78-180 К

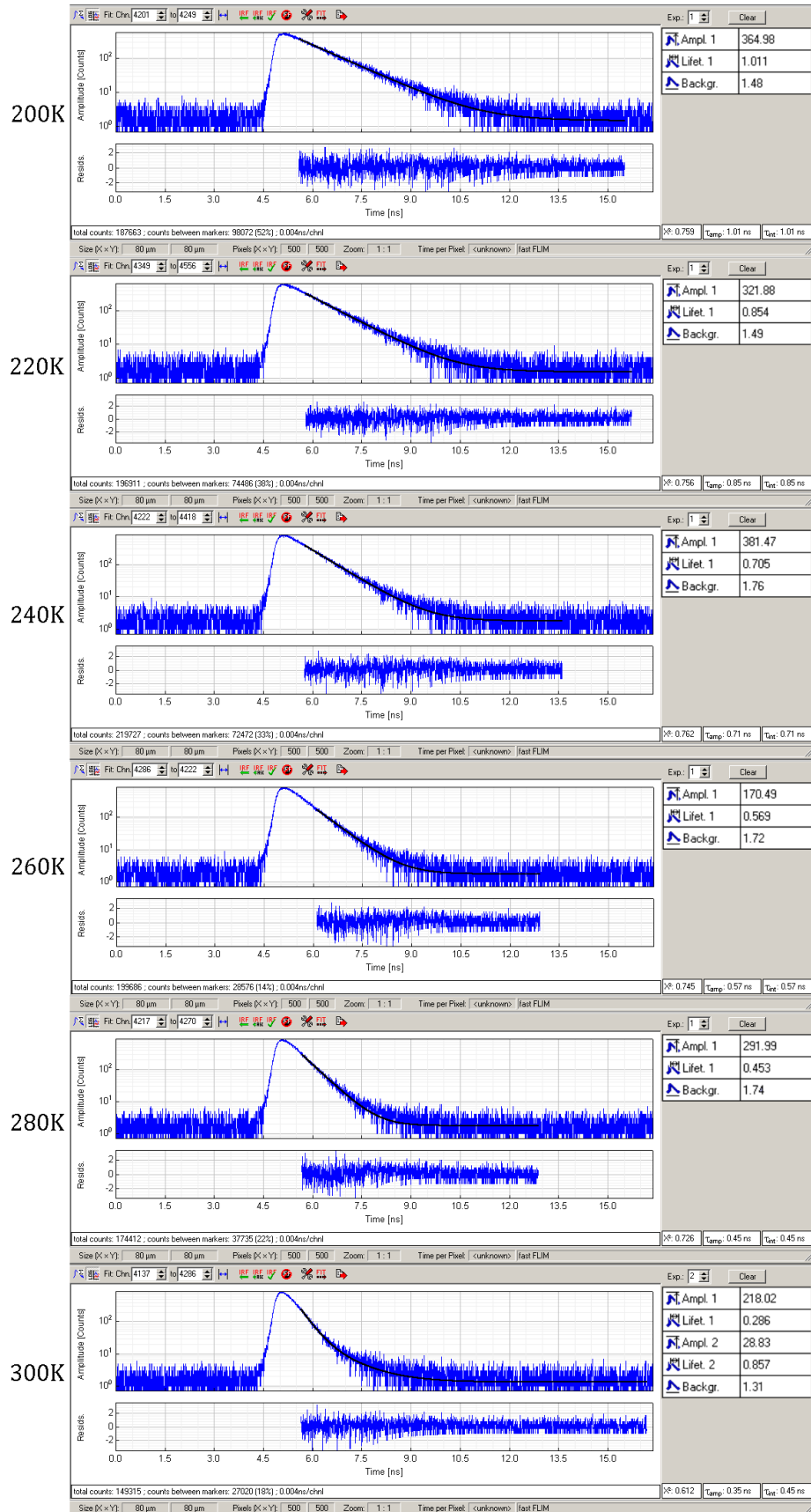


Рис. 1.6 Экспериментальные данные о кинетике люминесценции в полосе 390-405 нм в полулогарифмических координатах при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (лазер 375 нм) для различных температур кристалла в диапазоне 200-300 К

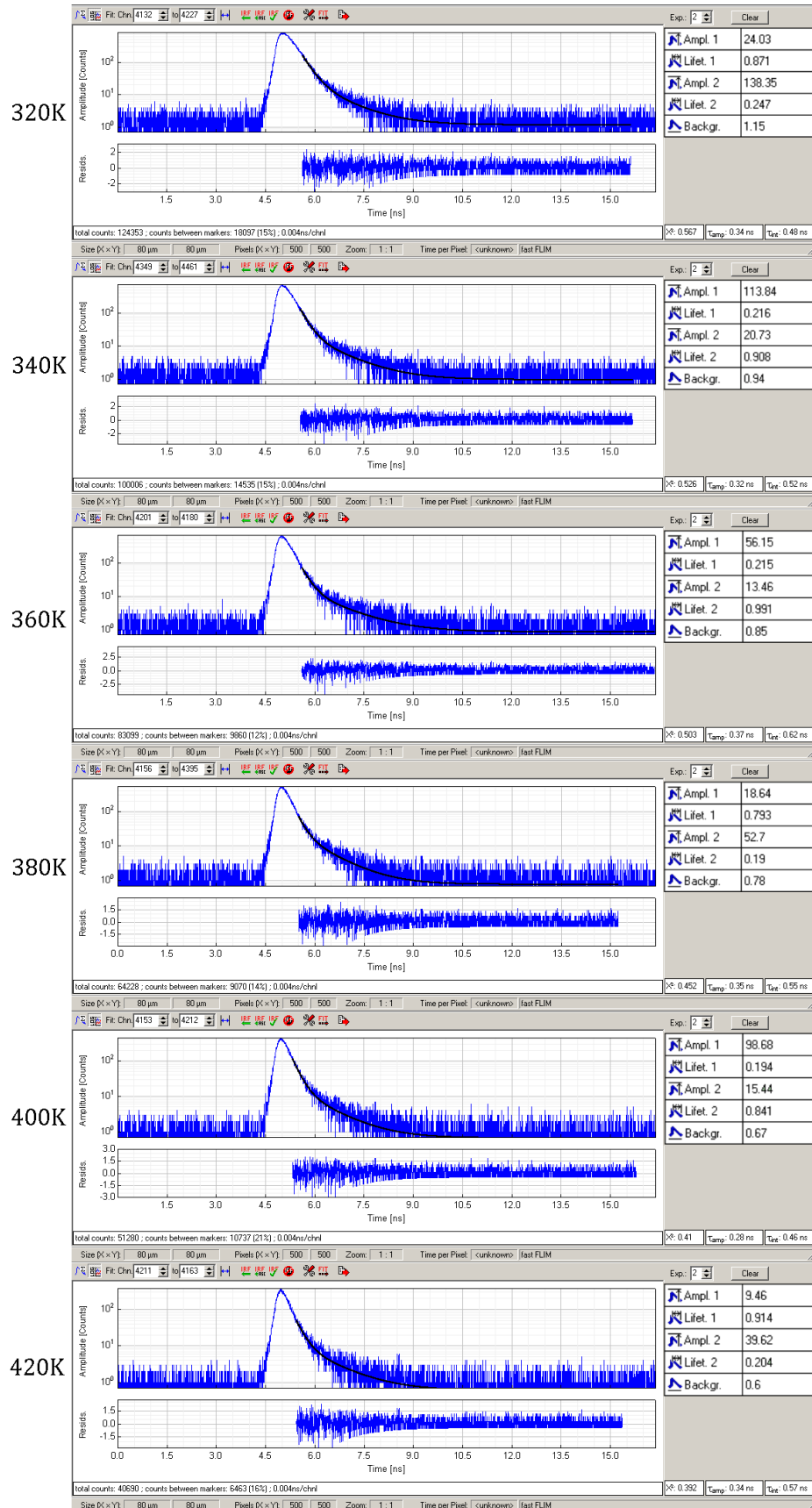


Рис. 1.7 Экспериментальные данные о кинетике люминесценции в полосе 390-405 нм в полулогарифмических координатах при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (лазер 375 нм) для различных температур кристалла в диапазоне 320-420 К

На Рис. 1.8 сопоставлены форма возбуждающего импульса и кинетика в коротковолновой и длинноволновой полосах люминесценции (при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения). При сравнении **a** и **b** очевидно, что разгорание люминесценции в коротковолновой полосе происходит за время действия возбуждающего импульса. Сопоставление Рис. 1.8 **b** и **c** показывает, что по мере затухания свечения в коротковолновой полосе происходит разгорание свечения в длинноволновой полосе. Это подтверждает трёхуровневую модель ЦО и связь с этим центром полос поглощения 360 и 680 нм и люминесценции 380 и 830 нм. Совпадение времени затухания люминесценции в коротковолновой полосе с величиной времени её разгорания в длинноволновой полосе естественно объясняется в трёхуровневой модели тем, что уровень 2 действительно заселяется за счёт безызлучательных переходов с уровня 3.

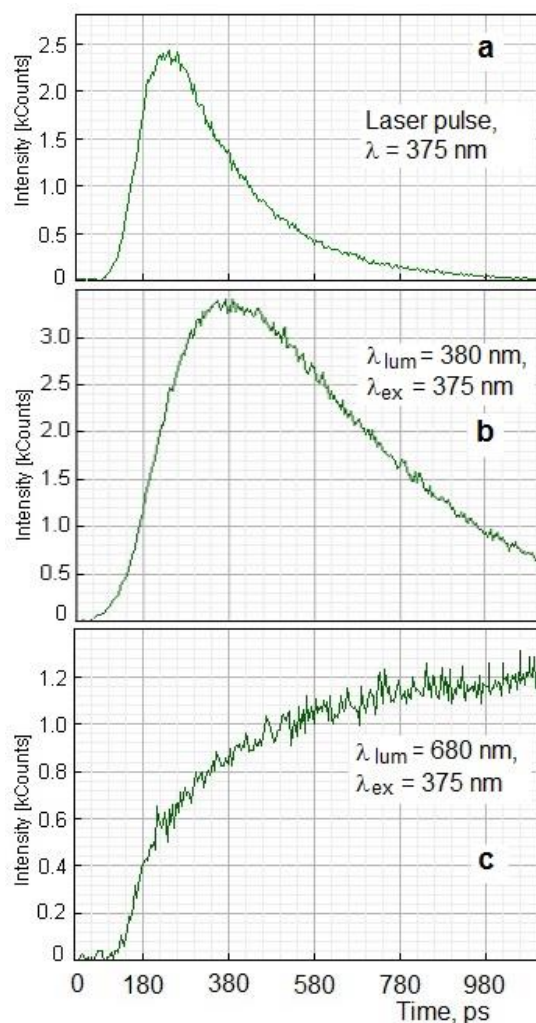


Рис. 1.8 Форма возбуждающего импульса излучения с длиной волны 375 нм (а), кинетика разгорания и затухания люминесценции в полосах 380 нм (b) и 830 нм (с) при возбуждении на 375 нм.  $T=300\text{K}$

#### 1.4. Теоретическое исследование кинетики люминесценции.

##### Вероятности квантовых переходов в изучаемых центрах окраски

С учётом имеющихся экспериментальных данных о спектральных и кинетических характеристиках можно построить модели ЦО, представленные на Рис. 1.9 и использовать их для теоретического исследования и определения вероятностей переходов и других характеристик.

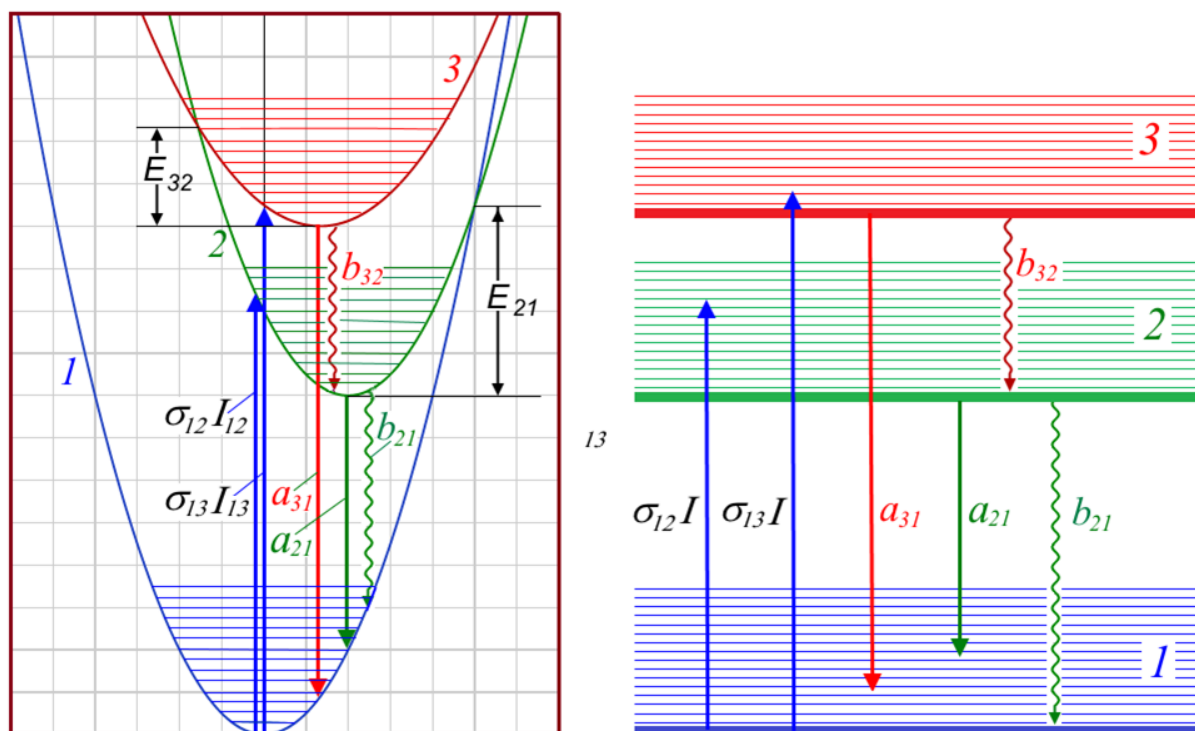


Рис. 1.9 Схемы энергетических уровней и квантовых переходов изучаемого центра окраски в кристаллах сапфира, облучённых быстрыми нейтронами:

слева – модель центра в конфигурационных координатах;

справа – однокоординатная модель.

Здесь  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{13}$  – сечения поглощения в переходах  $1 \rightarrow 2$  и  $1 \rightarrow 3$ , соответственно;  $a_{21}$  и  $a_{31}$  – вероятности излучательных переходов  $2 \rightarrow 1$  и  $3 \rightarrow 1$ , соответственно;  $b_{32}$  и  $b_{21}$  – вероятности безызлучательных переходов между состояниями  $3 \rightarrow 2$  и  $2 \rightarrow 1$ , соответственно. Эти переходы идут через энергетические барьеры  $E_{32}$  и  $E_{21}$ , соответственно, показанные на Рис. 1.9.  $I(t)$  – интенсивность импульса излучения, возбуждающего люминесценцию, зависящая от времени  $t$ . При моделировании будем использовать импульсы с крутым фронтом и экспоненциальным затуханием:

$$I(t) = I_0 \exp(t/\tau_u), \quad (10)$$

где  $I_0$  – начальная интенсивность,  $\tau_u$  – постоянная времени затухания возбуждающего импульса. Поскольку интенсивности при возбуждении разных полос люминесценции разные, будем использовать индексы, обозначающие состояния ( $I_{o12}$ ,  $I_{o13}$ ). В расчётах использовалась величина  $\tau_u$ ,

примерно равная времени затухания возбуждающего импульса в эксперименте. Цифрами 1, 2 и 3 пронумерованы энергетические уровни ЦО.

Вначале исследуем кинетику длинноволновой полосы люминесценции при её возбуждении в сопряженной полосе поглощения, т.е., тоже в длинноволновой полосе.

Тогда переходы в состояние 3 и из него можно не рассматривать, если ограничиться только линейными режимами взаимодействия. Упрощённая схема для этого случая показана на Рис. 1.10.

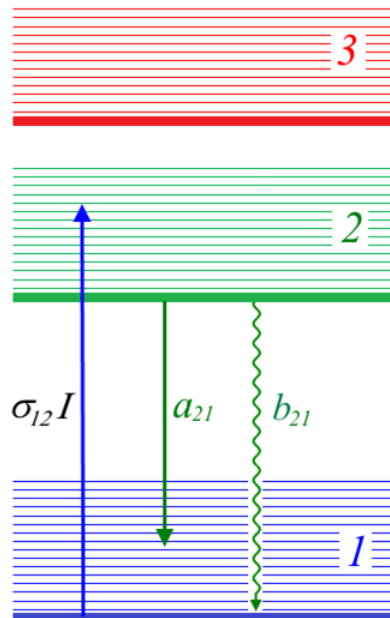


Рис. 1.10 Упрощенная схема для описания люминесценции, возбуждаемой в переходе 1→2

В этой схеме изменение концентрации возбуждённых ЦО в состоянии 2,  $n_2(t)$ , описывается линейным дифференциальным уравнением первого порядка:

$$\frac{dn_2}{dt} + (a_{21} + b_{21})n_2 = \sigma_{12}I_0 N e^{-\frac{t}{\tau_u}} \quad (11)$$

Здесь  $N$  – концентрация ЦО в кристалле. Мы используем приближение слабого возбуждения, при котором на уровне 2 всегда находится лишь малая доля центров. Поэтому концентрация центров на уровне 1 равна  $N$ . Общее

решение этого уравнения можно найти, используя интегрирующий множитель:

$$\mu(t) = e^{\int_0^t (a+b)dt} \quad (12)$$

Общее решение имеет вид [81]:

$$n_2(t) = \frac{1}{\mu(t)} \int_0^t \sigma_{12} I_{012} N e^{-\frac{t}{\tau_u}} \mu(t) dt \quad (13)$$

Тогда

$$n_2(t) = \sigma_{12} I_{012} N \frac{1}{\frac{1}{\tau_u} - (a_{21} + b_{21})} [e^{-(a_{21} + b_{21})t} - e^{-\frac{t}{\tau_u}}] \quad (13)$$

Из этого выражения следует, что разгорание люминесценции происходит с постоянной времени, равной длительности возбуждающего импульса  $\tau_u$  (в условиях эксперимента = 200 пс). Затухание люминесценции происходит с постоянной времени  $(a_{21} + b_{21})^{-1}$ . Это видно на Рис. 1.11 и Рис. 1.12, где представлены теоретически рассчитанные зависимости  $J_{21}(t)$  в области наносекундных времён (1 нс), где происходит разгорание интенсивности люминесценции, и в области до 500 нс, где происходит затухание этой люминесценции после возбуждающего импульса. Постоянная времени затухания люминесценции содержит два слагаемых:  $a_{21}$ , не зависящее от температуры, и  $b_{21}$ , сильно зависящее от температуры по формуле Мотта [82]:

$$b_{21} = b_{021} e^{-\frac{E_{21}}{kT}} \quad (14)$$

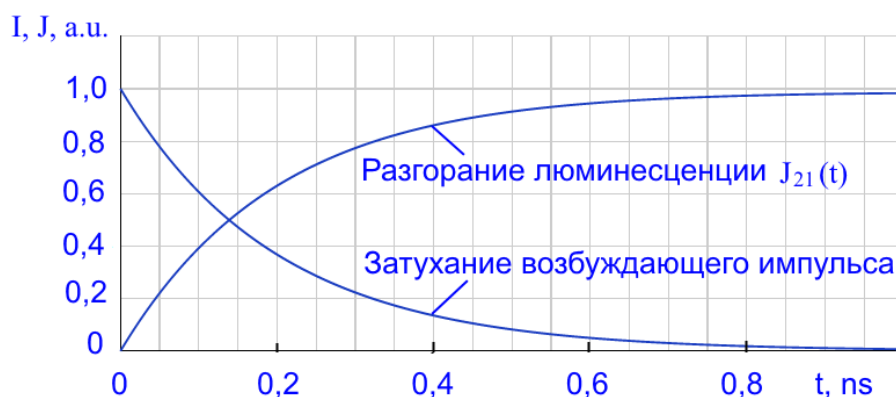


Рис. 1.11 Нарастание интенсивности люминесценции во время действия возбуждающего импульса

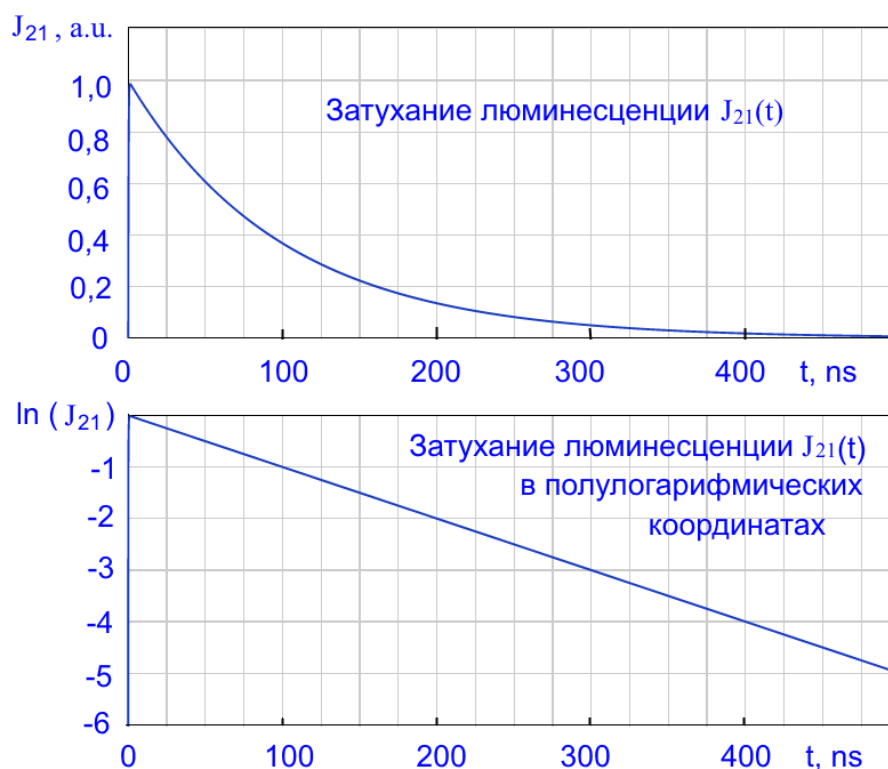


Рис. 1.12 Затухание интенсивности люминесценции во время действия возбуждающего импульса

Обратимся к экспериментальным данным по кинетике длинноволновой полосы люминесценции (830 нм) на Рис. 1.4. Данные, приведённые на этом рисунке, показывают, что в широком диапазоне температур от 80 до 300 К время затухания временного компонента, связанного с переходом  $2 \rightarrow 1$  крайне стабильно и флуктуирует лишь в пределах от 100 до 101 нс. Это значит, что вероятность безызлучательного перехода  $b_{21} \ll a_{21}$ . Поэтому  $a_{21} = 0,99 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ .

Лишь при нагреве до 420 К величина времени затухания уменьшается до 98 нс вследствие безызлучательных переходов. Отсюда следует, как показывают вычисления, что вероятность безызлучательного перехода

$$b_{21} = \left( \frac{1}{\tau_{21}} \right) + a_{21} \quad (15)$$

при температуре 420 К составляет  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .

Упрощённая физическая модель для расчёта характеристик люминесценции в переходе  $3 \rightarrow 1$  при возбуждении в переходе  $1 \rightarrow 3$  показана на Рис. 1.13.

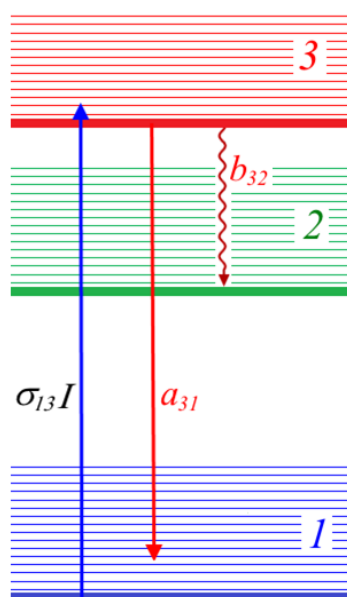


Рис. 1.13 Упрощённая схема для расчёта временной зависимости населённости уровня 3

Дифференциальное уравнение, определяющее временную зависимость населённости уровня 3,  $n_3(t)$ , будет аналогичным по форме с выше полученным уравнением. Его решение также найдём по аналогии с решением уравнения, рассмотренного выше:

$$J_{31}(t) = \sigma_{13} I_{013} N \frac{a_{31}}{\frac{1}{\tau_u} - (a_{31} + b_{31})} [e^{-(a_{31} + b_{32})t} - e^{-\frac{t}{\tau_u}}] \quad (16)$$

Как показал эксперимент (Рис. 1.3, Рис. 1.5, Рис. 1.6, Рис. 1.7), в отличие от длинноволновой полосы люминесценции, интенсивность и время затухания в коротковолновой полосе существенно зависят от температуры. Это обусловлено тем, что вероятность безызлучательного перехода  $3 \rightarrow 2$ ,  $b_{32} = b_{32} e^{-E_{32}/kT}$  составляет значительную конкуренцию вероятности излучательного перехода  $a_{31}$ . Температурная зависимость постоянной времени затухания в переходе  $3 \rightarrow 1$

$$\tau_{31}(T) = \frac{1}{a_{31} + b_{32}(T)} \quad (17)$$

(полученная в эксперименте) показана на Рис. 1.14.

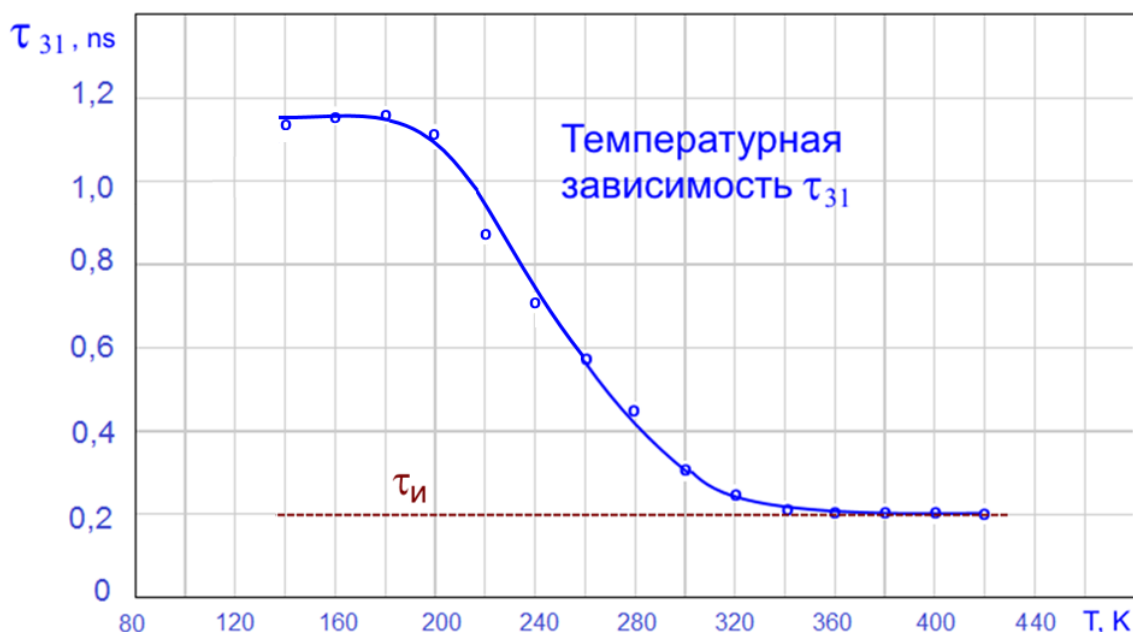


Рис. 1.14 Температурная зависимость постоянной времени затухания в переходе 3→1

Здесь обращает на себя внимание высокотемпературная часть этой зависимости:  $\tau_{32}$  падает не до нуля, как следует из теории внутрицентрового тушения люминесценции, а до величины  $\sim 200$  пс. Причины этого понятны. В этой области температур  $\tau_{31}$  становится меньше времени затухания возбуждающего импульса, поэтому затухание интенсивности люминесценции повторяет затухание возбуждающего импульса. Рост интенсивности при охлаждении в области 320–180 К обусловлен снижением вероятности безызлучательного перехода  $b_{32}(T)$ . При температурах 200–140 К величина  $\tau_{13}$  имеет значения в диапазоне 1,15–1,17 нс, т. е. практически не изменяется. Это значит, что вероятность термических переходов уже не конкурирует с вероятностью излучательных переходов 3→1, а сама вероятность  $a_{31}$  равна обратной величине  $\tau_{13}$  в этой области температур, т. е.  $\sim 0,86 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Поэтому переход 1→3 является высоковероятным электродипольным переходом. Таким образом, сопоставляя экспериментальные и расчётные результаты, мы нашли значения  $a_{31}$  и

значения  $\tau_{31}(T)$ . Это позволяет определить все значения вероятностей безызлучательных переходов в температурной области от 320 до  $\sim 200$  К по формуле:

$$b_{32} = \frac{1 - \tau_{31} a_{31изл}}{\tau_{31}} \quad (18)$$

Время затухания люминесценции в области температур ниже 160 К немного уменьшается. Это необычное поведение, причину которого необходимо изучить в дальнейшем.

Теперь рассчитаем кинетику длинноволновой полосы люминесценции (830 нм) ЦО при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (360 нм). Упрощённая физическая модель для этого расчёта представлена на Рис. 1.15.

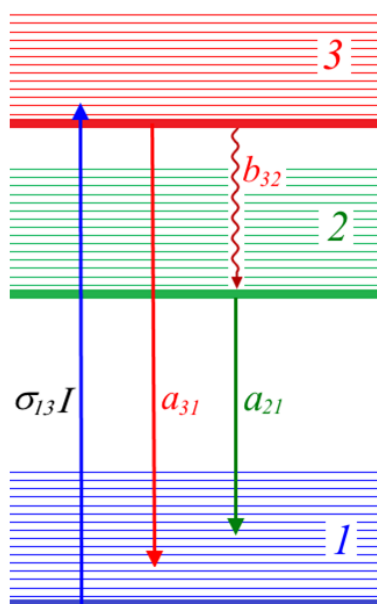


Рис. 1.15 Упрощённая физическая модель для расчёта кинетики длинноволновой полосы люминесценции (830 нм) центра окраски при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (360 нм)

Дифференциальное уравнение, определяющее зависимость  $n_2(t)$  для этой модели будет следующим:

$$\frac{dn_2}{dt} + a_{21}n_2 = b_{32}n_3 \quad (19)$$

После подстановки сюда значения  $n_3(t)$  получим уравнение

$$\frac{dn_2}{dt} + a_{21}n_2 = \sigma_{13} I_{013} N \frac{b_{32}}{\frac{1}{\tau_u} - (a_{31} + b_{32})} [e^{-(a_{31} + b_{32})t} - e^{-\frac{t}{\tau_u}}] \quad (20)$$

Это уравнение тоже решается с помощью интегрирующего множителя.

Он имеет вид:

$$\mu_{32}(t) = e^{\int_0^t a_{21} dt} = e^{a_{21}t} \quad (21)$$

Общее решение имеет вид:

$$n_2(t) = \sigma_{13} I_{013} N \frac{b_{32}}{\frac{1}{\tau_u} - (a_{31} + b_{32})} e^{-a_{21}t} \left[ \int_0^t e^{(a_{21} - a_{31} - b_{32})t} dt - \int_0^t e^{-\left(\frac{1}{\tau_u} - a_{21}\right)t} dt \right] \quad (22)$$

Решение этого уравнения приводит к следующей зависимости  $n_2(t)$ :

$$n_2(t) = \sigma_{13} I_{013} N \frac{b_{32}}{\frac{1}{\tau_u} - (a_{31} + b_{32})} \left[ \frac{1}{a_{31} + b_{32} - a_{21}} \left( 1 - e^{(a_{31} + b_{32} - a_{21})t} \right) - \frac{1}{\frac{1}{\tau_u} - a_{21}} \left( 1 - e^{-\left(\frac{1}{\tau_u} - a_{21}\right)t} \right) \right] e^{-a_{21}t} \quad (23)$$

С использованием этого выражения зависимость интенсивности люминесценции от времени можно представить в следующем виде:

$$J_{21}(t) = a_{21} n_2(t) \quad (24)$$

Расчитанные на основе описанных моделей теоретические зависимости интенсивности люминесценции при импульсном возбуждении в различных переходах, представленные на Рис. 1.16 адекватно отражают ход экспериментальных зависимостей.

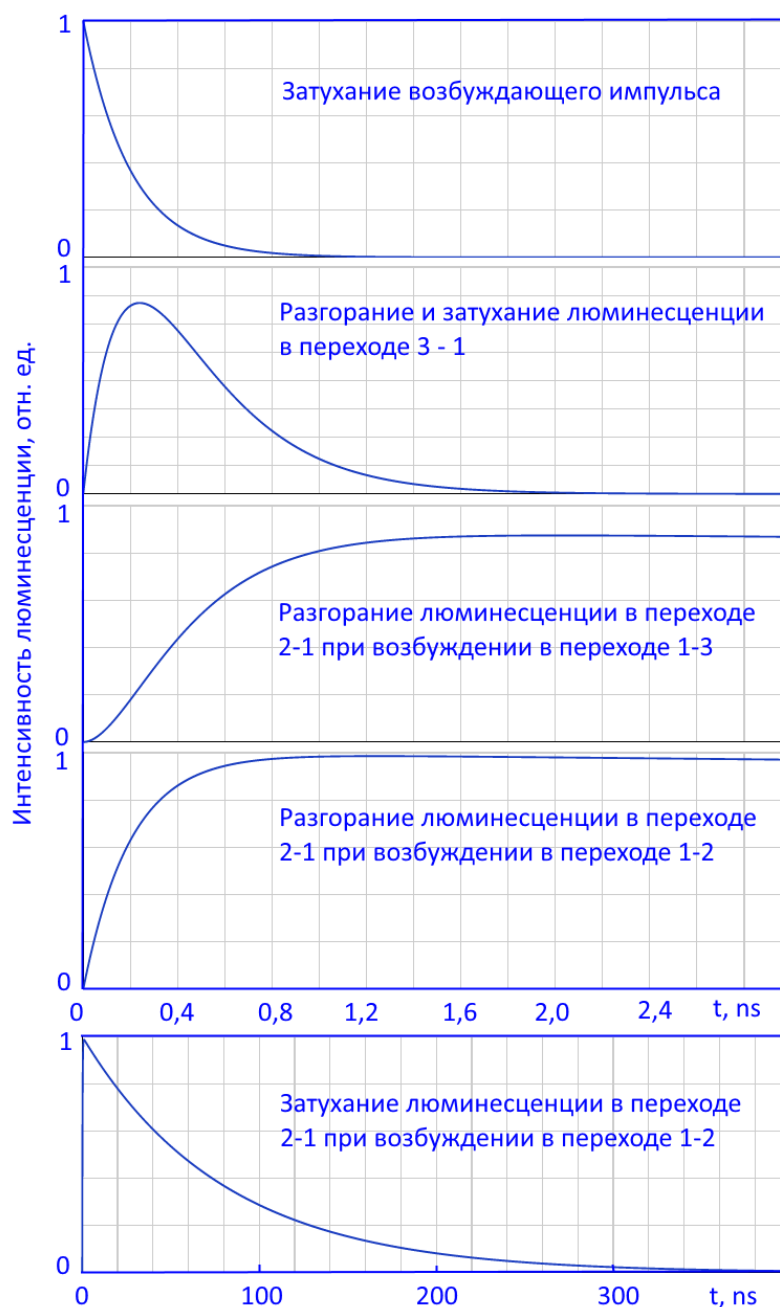


Рис. 1.16 Теоретические кривые разгорания и затухания люминесценции в различных переходах

### 1.5. Методы определения ориентации центров люминесценции в кристаллах (литературный обзор)

Ориентация люминесцирующих квантовых систем (центров люминесценции) по отношению к направлениям векторов лазерного поля, возбуждающего люминесценцию, в значительной мере определяет

эффективность взаимодействия света и вещества. Как следует из соотношений компонентов мультипольного разложения энергии взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем [83], [84], наиболее эффективным является электродипольный механизм взаимодействия. Энергия взаимодействия при таком механизме определяется величиной скалярного произведения вектора дипольного момента квантового перехода  $\mu$  и электрического вектора поля  $E$ . Данная энергия будет изменяться от нуля при ортогональной ориентации этих векторов до максимального значения при параллельной ориентации. Поскольку направление дипольного момента перехода определяется структурой центра люминесценции и обычно совпадает с направлением его характерной оси симметрии, то определять направление такой оси можно по ориентации дипольных моментов переходов в центрах люминесценции.

П. П. Феофилов разработал метод азимутальных зависимостей для определения ориентации центров люминесценции в кристаллах кубической сингонии [85], [86]. Основой для данного метода послужил метод поляризационных диаграмм С. И. Вавилова [87], основанный, в свою очередь, на разработанном ранее методе широкоугольной интерференции для изучения типа излучателя (исследовании интерференционных картин, получаемых от световых пучков, испускаемых излучателем).

Метод, разработанный П. П. Феофиловым, основан на исследовании азимутальных зависимостей степени поляризации люминесценции в образцах (трёх пластинках), вырезанных параллельно трём плоскостям кубического кристалла, при возбуждении люминесценции изучаемых квантовых систем поляризованным оптическим излучением. Сравнение экспериментально полученных результатов с расчётными данными позволяет судить об ориентации люминесцирующих ЦО в кристалле. Описанный метод рассчитан исключительно на работу с кубическими кристаллами, что ограничивает возможности его применения.

Авторы [88] применили метод поляризационных диаграмм для исследования ориентации центров люминесценции в анизотропных одноосных кристаллах. М. Е. Спрингис [89] для таких же кристаллов применил метод поляризационных отношений. Для реализации данного метода необходимо изготовить образец в форме куба с полированными гранями с оптической осью, ориентированной перпендикулярно одной паре противоположных граней. Возбуждение люминесценции при реализации этого метода производится поочерёдно вдоль трёх осей четвёртого порядка этого образца, а интенсивность люминесценции регистрируют в направлении перпендикулярном направлению возбуждающего излучения и вычисляют по полученным данным величины поляризационных соотношений по формулам:

$$PI = \frac{I_{yy} + I_{xy}}{I_{yz} + I_{xz}}, \quad PE = \frac{I_{yy} + I_{yz}}{I_{xy} + I_{xz}}, \quad (1)$$

где  $I_{yy}$ ,  $I_{yz}$ ,  $I_{xy}$  и  $I_{xz}$  – измеренные при каждом положении кристалла интенсивности люминесценции. Первый индекс указывает на поляризацию возбуждающего света, второй - на поляризацию люминесценции, прошедшей через анализатор. По полученным значениям поляризационных отношений путём их сравнения с расчётными значениями определяют ориентации люминесцирующих квантовых систем по отношению к оптической оси кристалла. Как видно из описания, этот метод является достаточно трудоёмким, так как включает в себя внушительное количество промежуточных измерений и расчётов. Однако, используя данный метод, мы имеем возможность определить ориентацию излучателей в анизотропных кристаллах.

Развиваемый позже С. А. Зиловым в работе [90] метод определения типа и ориентаций поглощающих и излучающих осцилляторов ЦО в кристаллах (на основе АПЗ) дополнил известные методы азимутальных зависимостей и поляризационных диаграмм.

Е.Ф. Мартынович в статье [91] и в монографии [46] описал явление продольной пространственно-периодической модуляции интенсивности фотолюминесценции анизотропных кристаллов. Автор рассчитал и исследовал зависимость глубины модуляции интенсивности люминесценции от величины угла ориентации люминесцирующих квантовых систем по отношению к направлению оптической оси. Результаты этих исследований позволили предложить метод определения ориентации центров люминесценции, основанный на измерении пространственно-периодических зависимостей интенсивности люминесценции. Для наблюдения таких зависимостей и реализации этого метода может быть использована схема эксперимента, показанная на Рис. 1.17.

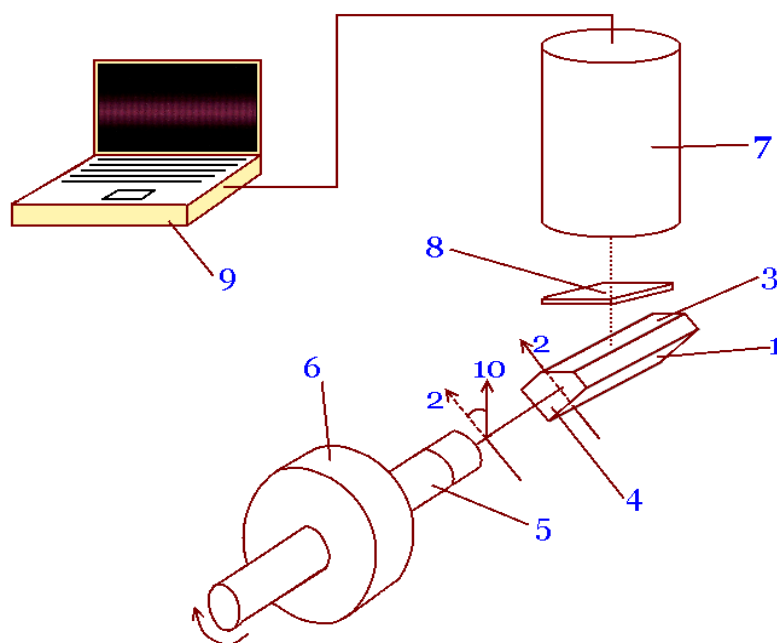


Рис. 1.17 Схема эксперимента: 1 – образец; 2 – направление оптической оси кристалла; 3 – полированная поверхность среза, через которую производится регистрация интенсивности люминесценции с её пространственным разрешением; 4 – торец кристалла, через который производится возбуждение люминесценции; 5 – лазер с линейно поляризованным возбуждающим излучением с длиной волны 660 нм; 6 – устройство для вращения лазера; 7 – микроскоп; 8 – светофильтр; 9 – персональный компьютер, 10 – направление электрического вектора  $E$  лазерного луча; угол  $\beta_E$  между оптической осью 2 и вектором  $E$ , можно изменять путем вращения лазера с помощью поворотного устройства 6

Исследуемый кристаллический образец 1 необходимо вырезать в форме параллелепипеда, ориентированного по отношению к кристаллографическим направлениям так, чтобы оптическая ось 2 была перпендикулярна двум противоположащим граням параллелепипеда. Вдоль одного из рёбер параллелепипеда под углом  $45^\circ$  относительно оптической оси кристалла производится срез образца. Через плоскость среза 3 производится фотографирование люминесцирующего канала с помощью микроскопа 7. Волновой вектор  $k$  возбуждающего излучения направляется через торец 4 перпендикулярно оптической оси кристалла. Регистрируется продольное распределение интенсивности люминесценции вдоль направления распространения возбуждающего излучения. Это распределение может иметь пространственно-периодический характер. Для примера на Рис. 1.18 показаны зарегистрированные изображения люминесцирующих каналов в кристалле сапфира,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облучённого быстрыми нейтронами для создания в нём люминесцирующих ЦО. Эксперименты проведены с ЦО, обладающими БФЛ с длиной волны 756 нм в спектрах поглощения и люминесценции и соответствующими электрон-фононными крыльями. Такие ЦО описаны в публикациях [46], [53], [4].



Рис. 1.18 Явление пространственной модуляции интенсивности люминесценции анизотропного кристалла. Показаны изображения люминесцирующих каналов при различных ориентациях электрического вектора возбуждающего лазерного излучения относительно оптической оси кристалла (0, 45, 90 и 135 градусов, соответственно)

По подобным изображениями путём программной обработки, например, с помощью программы «MultiVox DICOM Viewer», может быть

измерено продольное пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции  $J(y)$ , имеющее пространственно-модулированный характер. Использование этого распределения позволяет измерить экспериментальное значение глубины модуляции  $m$  в соответствии с выражением:

$$m = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}. \quad (2)$$

По найденной величине глубины модуляции интенсивности люминесценции определяется угол ориентации дипольных моментов  $\beta_\mu$  относительно оптической оси по теоретической зависимости глубины модуляции  $m$  от угла  $\beta_\mu$ .

Данный метод позволяет определять ориентации квантовых систем в анизотропных кристаллах различных кристаллографических групп симметрии, а также в кристаллах с наведённой анизотропией. Однако недостатком данного варианта метода измерения является его неоднозначность. Она связана с тем, что одному значению глубины модуляции интенсивности люминесценции  $m$  соответствуют два различных угла ориентации квантовых систем  $\beta_\mu$  по отношению к оптической оси. Причиной этой неоднозначности является то, что зависимость  $m(\beta_\mu)$  на участке значений углов  $\beta_\mu$  от 0 до  $\pi/2$  представляет собой кривую с максимумом. Поэтому ниже будет представлен второй вариант этого метода, свободный от указанного недостатка.

## **1.6. Теоретическое обоснование пространственно-модуляционного люминесцентного метода исследования ориентаций квантовых систем в кристаллах**

Рассматриваемые методы определения ориентации центров люминесценции предполагают использование теоретически рассчитанных

градуировочных графиков. Для их расчета введём необходимые обозначения. На Рис. 1.19 показан один из допускаемых симметрией кристалла  $i$ -тый дипольный момент перехода  $\mu_i$ , индуцированный в центре люминесценции возбуждающим излучением. Его ориентация, как уже отмечалось, задаётся углом  $\beta_{\mu i}$  относительно оптической оси  $C$ , совпадающей с координатной осью  $Z$ , и углом  $\eta_{\mu i}$  между проекцией дипольного момента перехода  $\mu_i$  на плоскость  $XY$  и осью  $X$ . Направление регистрации люминесценции  $R$  задается углами  $\beta_R$  и  $\eta_R$ , как показано на Рис. 1.19. Также введён угол  $\gamma_i$ , задающий ориентацию  $i$ -того дипольного момента перехода относительно направления наблюдения  $R$ . Заданы также направления волнового вектора  $k$  по оси  $Y$  и электрического вектора  $E$  в плоскости  $XY$  с помощью угла  $\beta_E$ .

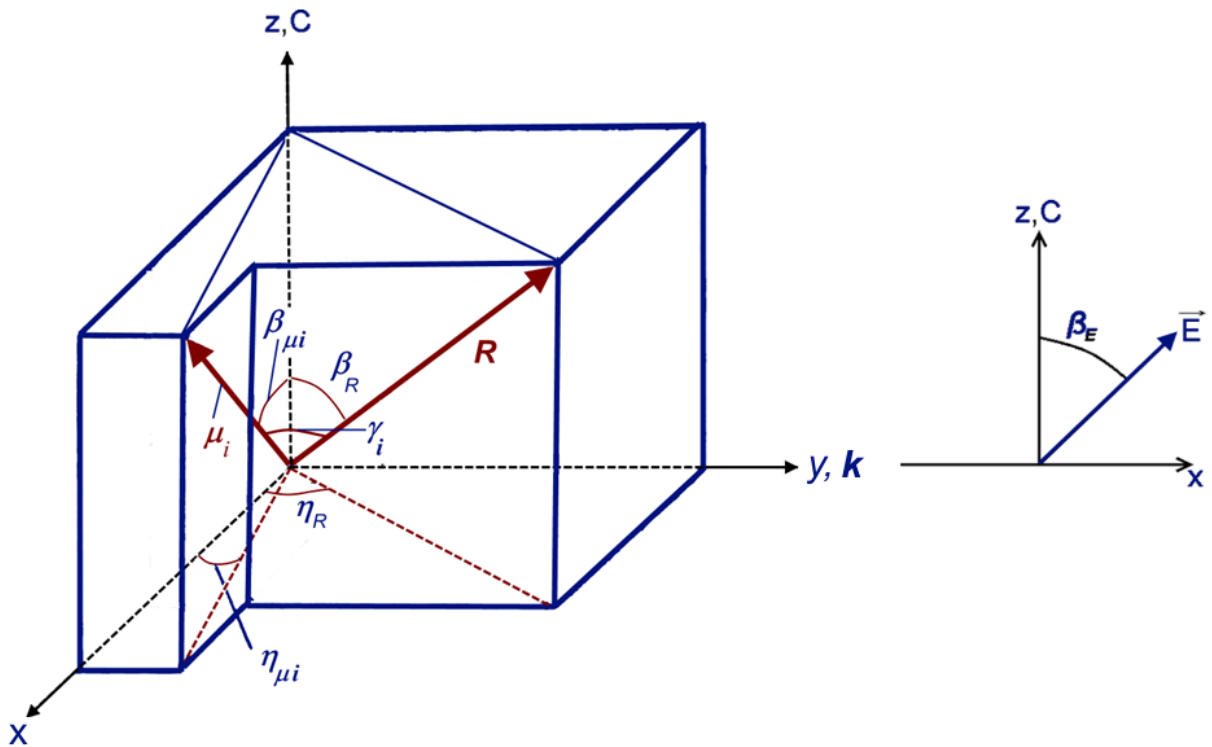


Рис. 1.19 Обозначения углов, определяющих ориентации одного из возможных индуцированных дипольных моментов переходов  $\mu_i$ , направления регистрации люминесценции  $R$ , а также электрического вектора  $E$

В оптически одноосных кристаллах средней категории симметрии реализуется осесимметричная картина направлений ориентации дипольных моментов квантовых переходов. Например, в кристаллах тригональной сингонии любая возможная ориентация дипольного момента перехода будет

размножена до 3-х ориентаций благодаря наличию оси симметрии 3-го порядка, как показано на Рис. 1.20.

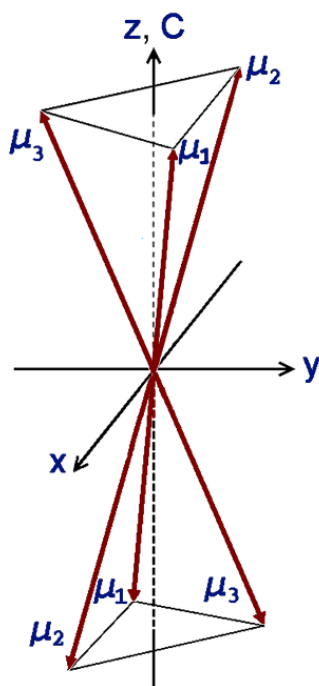


Рис. 1.20 Ориентации осциллирующих дипольных моментов переходов, индуцированных возбуждающим излучением в кристалле тригональной сингонии

Рассчитаем зависимость от расстояния  $y$  интенсивности люминесценции кристаллической анизотропной одноосной среды, содержащей центры люминесценции, для условий, описанных выше. В качестве теоретической основы для такого расчёта используем полуклассический вариант электродипольного взаимодействия света с анизотропной кристаллической средой, содержащей центры люминесценции с различными ориентациями, допускаемыми законами симметрии [46]. Для возникновения фотолюминесценции кристаллов её необходимо возбудить оптическим излучением. Усреднённая по времени мощность оптического излучения  $\overline{P(y)}$ , поглощаемая в электродипольном приближении люминесцирующими квантовыми системами, содержащимися в анизотропных кристаллах средней категории, в зависимости от расстояния  $y$ , пройденного в кристалле этим излучением, определяется следующим выражением [92]:

$$\begin{aligned}
\overline{\mathcal{P}}(y) &= \frac{\omega}{2} \varepsilon_0 \sum_{\alpha, \beta} \operatorname{Re} \left[ i (\chi'_{\alpha\beta} + i \chi''_{\alpha\beta}) \tilde{E}_\alpha^* \tilde{E}_\beta \right] = \\
&= -\frac{\omega \varepsilon_0}{2} \left[ \chi''_{xx} E_x^2 e^{2k_1 y} + 2(\chi''_{xy} E_x E_y + \chi''_{xz} E_x E_z) e^{(k_1 + k_2)y} \times \right. \\
&\quad \left. \times \cos \delta y + (2\chi''_{zy} E_z E_y + \chi''_{yy} E_y^2 + \chi''_{zz} E_z^2) e^{2k_2 y} \right] \\
&\quad \alpha, \beta = x, y, z
\end{aligned} \tag{3}$$

где  $E_\alpha$  и  $E_\beta$  – координатные компоненты, а  $\omega$  – частота электрического поля, возбуждающего люминесценцию в кристалле,  $k_1$  и  $k_2$  – величины волновых векторов обыкновенной и необыкновенной волн,  $\delta$  – разность действительных частей величин этих волновых векторов,  $\chi'_{\alpha\beta}$  и  $\chi''_{\alpha\beta}$  – действительные и мнимые части компонентов тензоров электрической восприимчивости, связанной с центрами люминесценции. Такой вид это выражение имеет в условиях, когда волна распространяется в направлении  $y$ .

При разной симметрии тензоров диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и электрической восприимчивости  $\chi$  кроме членов, плавно затухающих с коэффициентами поглощения  $-2k''_1$  и  $-2k''_2$ , в формуле 3 имеется перекрёстный член, осциллирующий с расстоянием, затухающий с коэффициентом поглощения  $-(k''_1 + k''_2)$ . Осциллирующее слагаемое отлично от нуля, когда отличны от нуля недиагональные компоненты тензора восприимчивости  $\chi''_{xy}$  и  $\chi''_{xz}$ , определённые в системе координат, построенной на главных осях тензора диэлектрической проницаемости кристалла.

Выражение для поглощённой мощности (формула 3) можно применить к отдельным ориентационным группам центров. Для случая слабого поглощения, когда затуханием на длине кристалла можно пренебречь, получается следующее выражение для мощности, поглощаемой отдельной  $i$ -той ориентационной группой центров [92]:

$$\begin{aligned}
\overline{\mathcal{P}}(y)^{(i)} &= -\frac{\omega \varepsilon_0}{2} \left[ \chi''_{xx}^{(i)} E_x^2 + 2(\chi''_{xy}^{(i)} E_x E_y + \chi''_{xz}^{(i)} E_x E_z) \cos \delta y + \right. \\
&\quad \left. + (2\chi''_{zy}^{(i)} E_z E_y + \chi''_{yy}^{(i)} E_y^2 + \chi''_{zz}^{(i)} E_z^2) \right]
\end{aligned} \tag{4}$$

Тензорная часть парциальной ориентационной восприимчивости  $\chi^{(i)}$ , связанной с отдельной  $i$ -той ориентационной группой центров люминесценции, определяется углами  $\beta_\mu$  и  $\eta_\mu$ , задающими ориентацию вектора дипольного момента квантового перехода в этой группе центров [93], [92]:

$$\chi^{(i)} = K \begin{pmatrix} \sin^2 \beta_\mu \cos^2 \eta_\mu & \sin^2 \beta_\mu \cos \eta_\mu \sin \eta_\mu & \sin \beta_\mu \cos \eta_\mu \cos \beta_\mu \\ \sin^2 \beta_\mu \cos \eta_\mu \sin \eta_\mu & \sin^2 \beta_\mu \sin^2 \eta_\mu & \sin \beta_\mu \sin \eta_\mu \cos \beta_\mu \\ \sin \beta_\mu \cos \eta_\mu \cos \beta_\mu & \sin \beta_\mu \sin \eta_\mu \cos \beta_\mu & \cos^2 \beta_\mu \end{pmatrix} \quad (5)$$

Каждая ориентационная группа центров характеризуется своей собственной ориентацией диаграммы направленности люминесценции и, следовательно, своим вкладом в общую интенсивность люминесценции кристалла, регистрируемую в заданном направлении, определяемом вектором  $\mathbf{R}$ . Тогда полная интенсивность люминесценции от всех возможных ориентаций центров в точке, расположенной на расстоянии  $y$  через указанные углы, выражается следующим образом:

$$J(y) = \frac{3AT_1}{8\pi R^2} \sum_{i=1}^n \bar{P}^{(i)}(y) q_i(\eta_R, \beta_R, \beta_{\mu_i}, \eta_{\mu_i}), \quad (6)$$

где

$$q_i(\eta_R, \beta_R, \beta_{\mu_i}, \eta_{\mu_i}) = 1 - [\cos \beta_R \cos \beta_{\mu_i} + \sin \beta_R \sin \beta_{\mu_i} \cos(\eta_R - \eta_{\mu_i})]^2, \quad (7)$$

$A$  - интегральный коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность излучательного перехода,  $T_1$  - время диполь-решёточной релаксации,  $q_i$  - весовые множители, определяющие вклад каждой ориентационной группы центров в общую наблюдаемую интенсивность люминесценции.

Изложенные выше теоретические положения послужили основой для разработки программного пакета «Фотолум» [35]. Он был создан для удобства исследования и графического отображения процессов, протекающих в анизотропных кристаллах средней категории при их взаимодействии с поляризованным оптическим излучением, а также для более полного и корректного описания, теоретического и экспериментального определения характеристик люминесценции. С

помощью пакета «Фотолюм» можно рассчитать и построить графики следующих зависимостей:

- интенсивности люминесценции от угла поворота электрического вектора относительно оптической оси кристалла;
- интенсивности люминесценции от углов, определяющих направления дипольных моментов переходов относительно оптической оси;
- интенсивности люминесценции от углов, задающих направление наблюдения люминесценции;
- интенсивности люминесценции от расстояния от начала кристалла;
- глубины пространственной модуляции интенсивности люминесценции от различных углов, определяющих направления полевых векторов и ориентации центров люминесценции.

**Второй вариант** предлагаемого метода позволяет однозначно определить полную ориентацию дипольных моментов переходов центров люминесценции в исследуемом образце, т. е. для каждой ориентационной группы дипольных моментов измерить два угла  $\beta_\mu$  и  $\eta_\mu$ , определяющих их ориентацию. Для реализации этого метода используется экспериментальная установка, схема которой показана на Рис. 1.21.

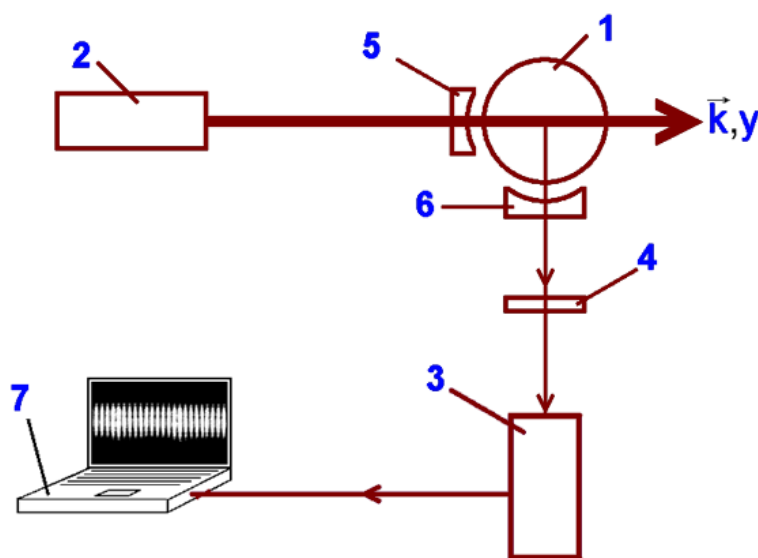


Рис. 1.21 Схема эксперимента, с помощью которого реализуется второй (основной) вариант метода определения ориентации квантовых систем, где 1 – исследуемый цилиндрический образец, 2 – источник возбуждающего

лазерного излучения, 3 – оптический микроскоп, 4 – спектральный фильтр, 5, 6 – цилиндрические плоско-вогнутые линзы, 7 – компьютер

Исследуемый кристаллический образец 1 изготавливается в форме полированного цилиндра, в котором оптическая ось направлена вдоль образующей цилиндра. Боковая поверхность цилиндра используется для ввода лазерного излучения, а также вывода и регистрации люминесцентного излучения. Возбуждение люминесценции производится через боковую поверхность образца перпендикулярно оптической оси кристалла с помощью лазера 2. Электрический вектор  $E$  ориентируется под углом  $\beta_E = 45^\circ$  относительно оптической оси кристалла. Возбуждаемая этим лазером люминесценция через боковую поверхность цилиндра регистрируется оптическим микроскопом 3 в направлении, перпендикулярном направлению возбуждающего излучения и оптической оси кристалла. Спектральный фильтр 4 используется для выделения люминесценции исследуемого ЦО и подавления рассеянного возбуждающего излучения. Для того чтобы волновой фронт при прохождении через цилиндрическую поверхность образца не искажался, используются специальные цилиндрические плоско-вогнутые линзы 5 и 6. Эти линзы изготовлены на основе того же материала, что и исследуемый образец, только они не содержат исследуемых поглощающих и люминесцирующих центров. Вогнутая поверхность линз должна повторять форму боковой поверхности исследуемого цилиндрического образца. Оптическую ось в материале линз 5 и 6 необходимо ориентировать так же, как и в исследуемом образце. Изображение возбужденного лазерным излучением люминесцентного канала в образце 1 фокусируется объективом микроскопа 3 на его фотоприёмной матрице с пространственным разрешением, достаточным для отображения пространственной модуляции интенсивности люминесценции. Затем оно фиксируется в памяти компьютера 7 и отображается на его экране.

Вначале следует измерить углы  $\eta_{\mu i}$ . Более конкретно, необходимо в исследуемом цилиндрическом образце зафиксировать направления проекций

дипольных моментов на плоскости  $\mathbf{XY}$  (и, соответственно, на торце образца)

Рис. 1.22.

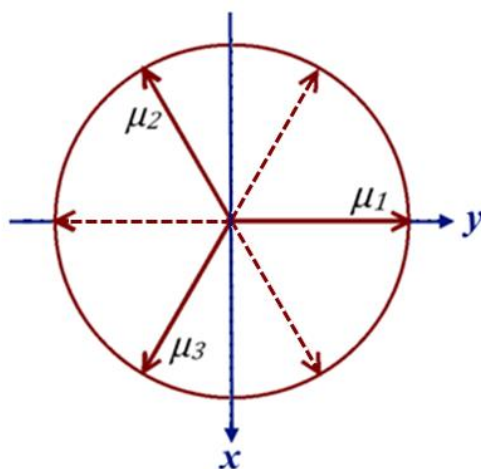


Рис. 1.22 Направления проекций трех векторов дипольных моментов на плоскости  $\mathbf{XY}$  (и, соответственно, на торце исследуемого цилиндрического образца)

Для этого, прежде всего, с помощью программы «Фотолюм» необходимо построить зависимости глубины модуляции интенсивности люминесценции от угла  $\eta_\mu$  при различных ориентациях  $\beta_\mu$  (Рис. 1.23).

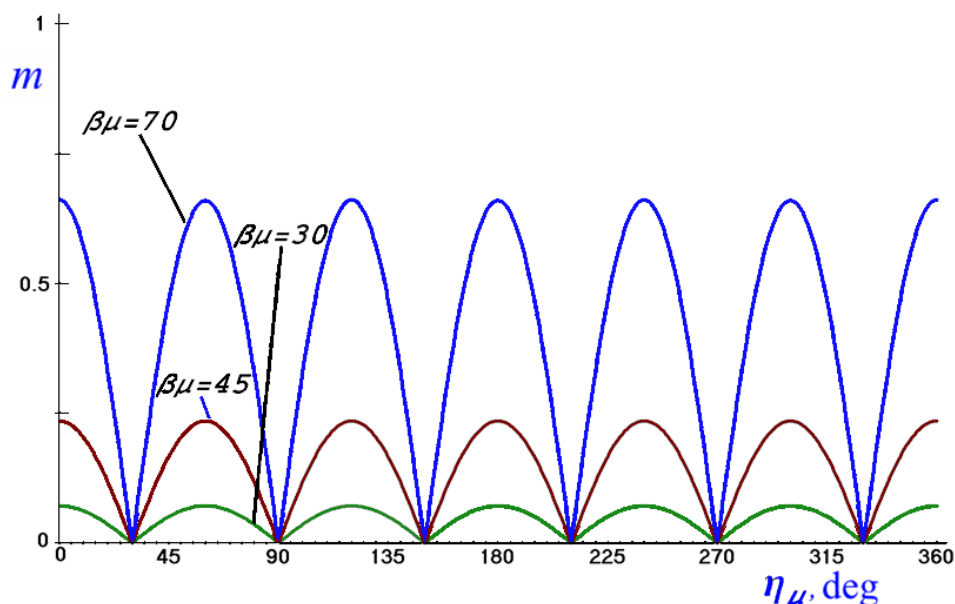


Рис. 1.23 Зависимость глубины модуляции интенсивности люминесценции от угла  $\eta_\mu$  при различных ориентациях  $\beta_\mu$  для кристалла тригональной сингонии

Данное семейство графиков рассчитано для случая возбуждения люминесценции вдоль оси  $\mathbf{Y}$  и наблюдения вдоль оси  $\mathbf{X}$  с ориентацией

электрического вектора под углом  $\beta_E = 45^\circ$  относительно оптической оси. Видно, что характер изменения глубины модуляции интенсивности люминесценции с изменением угла  $\eta_\mu$  одинаков при различных ориентациях  $\beta_\mu$ . Начиная от точки  $30^\circ$  с периодом  $60^\circ$  значение глубины модуляции  $m$  во всех случаях достигает нуля. Начиная от точки  $0^\circ$ , с периодом  $60^\circ$  значение глубины модуляции  $m$  во всех случаях достигает максимума (интенсивность максимума существенно зависит от величины угла  $\beta_\mu$ ). Здесь положения нуля глубины модуляции интенсивности люминесценции будут соответствовать случаю, когда проекция одного из векторов дипольных моментов переходов будет совпадать с осью  $Y$  и, следовательно, с направлением волнового вектора возбуждающего излучения (Рис. 1.22).

Эта особенность используется для однозначного определения угла ориентации  $\eta_\mu$  изучаемых квантовых систем. Для этого в описанной схеме при остальных фиксированных параметрах надо вращать исследуемый цилиндр до тех пор, пока не реализуется положение, в котором отсутствует пространственно-периодические изменения интенсивности люминесценции (иначе говоря, наблюдается однородно люминесцирующий канал без пространственной модуляции). В этом положении проекция одного из трёх векторов дипольного момента перехода совпадает с осью  $Y$ , вдоль которой направлено возбуждающее излучение. Это положение фиксируют на образце.

Следующий этап эксперимента - определение угла ориентации  $\beta_\mu$ . Для того, чтобы устранить неоднозначность в определении угла  $\beta_\mu$ , отмеченную ранее, выполняется следующая процедура. Исследуемый цилиндр устанавливают так, чтобы ориентация проекции дипольного момента перехода либо совпадала с направлением наблюдения люминесценции ( $\eta_\mu=0$ ), либо была направлена под углом  $\eta_\mu = 60^\circ$ , так как данные углы соответствуют максимальной глубине пространственной модуляции (Рис. 1.23). Сориентировав образец, затем, с помощью компьютера и соответствующего программного обеспечения, экспериментально измеряют глубину модуляции интенсивности люминесценции. Повторяя такие

измерения для разных значений угла  $\beta_E$  между электрическим вектором и оптической осью, строят экспериментальную зависимость глубины модуляции  $m$  от угла  $\beta_E$ . Далее находят значение угла  $\beta_{E\max}$ , соответствующее максимуму этой зависимости, и по величине этого угла, используя градуировочный график (Рис. 1.25), предварительно рассчитанный для исследуемого кристалла с учётом его симметрии, определяют угол  $\beta_\mu$ , характеризующий ориентацию изучаемых ЦО по отношению к оптической оси.

Для вычисления градуировочного графика рассчитывалось семейство зависимостей глубины модуляции интенсивности люминесценции от угла  $\beta_E$  (Рис. 1.24). Для каждой зависимости этого семейства находится значение угла  $\beta_{E\max}$ , соответствующее точке максимума, как показано на Рис. 1.24. Затем строится градуировочный график (Рис. 1.25). Как следует из вида градуировочного графика, каждому значению угла  $\beta_{E\max}$  соответствует единственное значение измеряемой величины – угла  $\beta_\mu$ , определяющего ориентацию квантовых систем. Таким образом, устраняется неоднозначность в определении угла ориентации  $\beta_\mu$ .

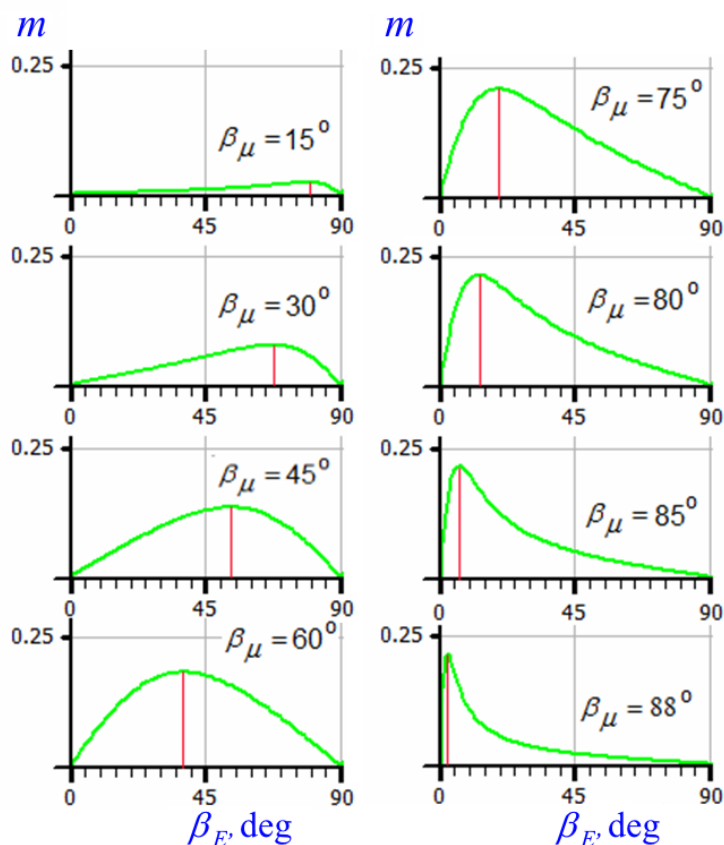


Рис. 1.24 Семейство зависимостей глубины пространственной модуляции от ориентации электрического вектора  $\mathbf{E}$  при разных значениях углов  $\beta_\mu$

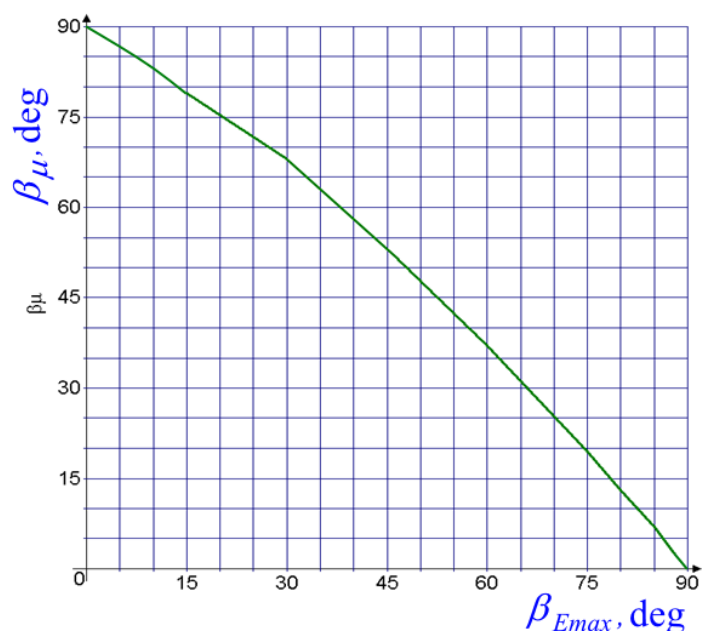


Рис. 1.25 Градуировочный график, выражающий зависимость угла ориентации дипольных моментов переходов  $\beta_\mu$  относительно оптической оси от углов  $\beta_E$ , соответствующих положениям максимумов кривых на Рис. 1.24, т.е.  $\beta_{E_{max}}$

В качестве рабочего физического явления при разработке метода исследования ориентации центров люминесценции в кристаллических средах использован оригинальный эффект пространственной модуляции интенсивности люминесценции анизотропных кристаллов. Отметим здесь, что данное физическое явление уже неоднократно успешно применялось ранее при разработке других различных методов исследования, в том числе, в области линейной и высоконелинейной фемтосекундной фотофизики конденсированных сред [94], [27].

### 1.7. Выводы к главе 1

В этой **Главе** было дано теоретическое обоснование нового метода исследования ориентации люминесцирующих квантовых систем в образцах анизотропных кристаллов средней категории симметрии. В таких кристаллических средах простое возбуждение люминесценции линейным поляризованным оптическим излучением может привести к формированию продольного пространственно-периодического распределения интенсивности люминесценции вдоль волнового вектора возбуждающего излучения. Такой характер распределения интенсивности люминесценции реализуется при отклонении главных осей тензоров диэлектрической проницаемости кристаллической среды и парциальных тензоров линейной электрической восприимчивости отдельных ориентационных групп центров люминесценции, содержащихся в этой среде, допускаемых законами симметрии. Ещё одно необходимое условие для реализации пространственно-периодического распределения интенсивности люминесценции – это выбор направления регистрации люминесценции, в котором обеспечивается неравный вклад в суммарную интенсивность люминесценции различных ориентационных групп центров с учетом диаграмм направленности их излучения. Все эти условия обеспечиваются

правильным выбором взаимных ориентаций оптической оси кристалла, волнового и электрического векторов возбуждающего оптического излучения, направления наблюдения и регистрации люминесценции, а также выбором оптимальной формы и ориентации образца исследуемой кристаллической среды.

Теоретические расчёты, проведённые на основе полуклассической теории взаимодействия света и вещества, позволили установить связь глубины пространственной модуляции интенсивности люминесценции с ориентацией квантовых систем в кристаллическом образце. Описаны технические и программные средства, а также последовательность действий при реализации предлагаемого метода определения ориентации центров люминесценции в анизотропных оптически одноосных кристаллах.

Таким образом, доказано первое защищаемое положение:

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

Кроме того, сопоставление экспериментальных результатов по кинетике люминесценции изучаемых ЦО с описанными выше теоретическими результатами позволяет сделать следующие выводы.

1. Проведено теоретическое моделирование кинетики разгорания и затухания люминесценции. Получены аналитические выражения для определения вероятностей излучательных и безызлучательных переходов при различных температурах на основе экспериментальных данных.

2. Проведены детальные измерения кинетики разгорания и затухания люминесценции при различных температурах в пико- и наносекундной временной области.

3. На основе сопоставления характеристик экспериментальных и теоретических кинетических зависимостей определены вероятности всех переходов, показанных на Рис. 1.9. В частности, вероятность излучательного перехода  $a_{31}$  равна  $0,86 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ , вероятность излучательного перехода  $a_{21}$  равна  $0,99 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Вероятность безызлучательного перехода  $b_{32}$  при комнатной температуре равна  $2,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Для других температур она может быть определена по формуле

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

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

## **Глава 2. Исследование механизма нелинейной фотоионизации анизотропной кристаллической среды методом её возбуждения когерентными парами сдвинутых фемтосекундных лазерных импульсов**

### **2.1. Введение к главе 2**

Известно, что лазерное облучение широко используется для изменения электрических [95], оптических [25], [31], [32], [96], [97], [98], [99], магнитных [100], [101], механических [102] и других свойств твёрдых тел. Одним из актуальных направлений исследований и технологий является лазерная запись цифровой и визуальной информации на трёхмерных и многослойных оптических носителях [103], [104], [105], [106], [107], [33]. Перспективным направлением таких исследований является формирование изображений, визуализируемых в их люминесцентном излучении [25], [33], [108].

Для лазерной модификации свойств внутренних объёмов среды обычно используется излучение с энергией квантов значительно меньшей ширины зоны запрещённых энергий. Такое излучение свободно проникает внутрь образца и может там фокусироваться. При фокусировке значительно возрастает интенсивность лазерного излучения и начинаются процессы высоконелинейного взаимодействия. Фокусировка может быть обеспечена либо с помощью микроскопических объективов с большой числовой апертурой, либо – произойдет самопроизвольно внутри среды благодаря эффектам самовоздействия. В последнем случае происходят самофокусировка и филаментация лазерного излучения.

Задача данной части работы состояла в изучении процессов создания люминесцирующих дефектов (ЦО) внутри прозрачной среды когерентными

парами фемтосекундных лазерных импульсов, распространяющихся с разными скоростями.

## 2.2. Методы формирования дефектов в кристаллах когерентными парами фемтосекундных лазерных импульсов и экспериментальная техника

Наиболее простой способ получения когерентных пар фемтосекундных лазерных импульсов - расщепление импульсов в двулучепреломляющих кристаллах. В схеме эксперимента, показанной на левой части , при введении внутрь кристалла каждого фемтосекундного импульса мы получим когерентную пару импульсов. Компоненты пары будут распространяться по одному и тому же пути, но с разными скоростями. Для таких импульсов можно записать следующие выражения:

$$\begin{aligned} E_x &= E_e G_e(y, t) \exp(-ik_e y); \\ E_z &= E_o G_o(y, t) \exp(-ik_o y); \\ E_y &= 0, \end{aligned} \tag{6}$$

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  $z$ . На Рис. 2. 2 показаны состояния поляризации суммарного излучения для заданных таким образом импульсов [109]. Показаны траектории, описываемые концом электрического вектора лазерного излучения на различных фазах периода изменения состояния поляризации. Для фемтосекундного излучения изображены траектории на плоскостях  $XZ$ , перпендикулярных волновому вектору, находящихся на расстояниях  $y$  (см), значения которых приведены на рисунке, причем траектории записывались в течение конечных интервалов времени  $t$

прохождения импульса, указанных на рисунке (пс). Длительность импульсов 30 фс.

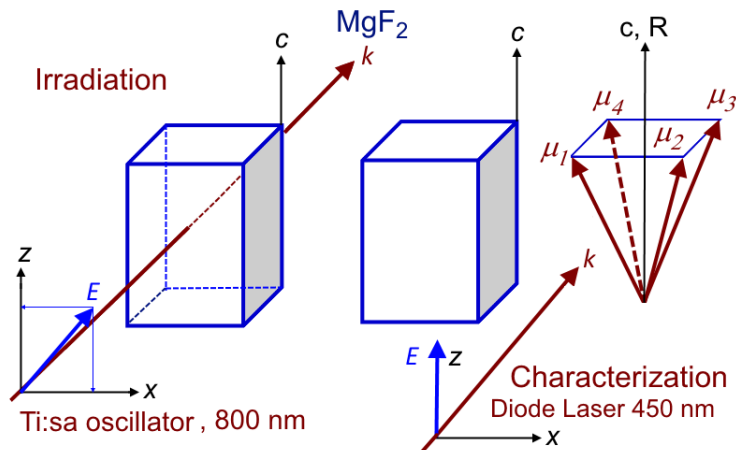


Рис. 2. 1 Взаимные ориентации векторов поля и характерных направлений кристалла при фемтосекундном облучении – формировании центров окраски в кристалле (слева), и при возбуждении люминесценции индуцированных центров окраски после облучения (справа)

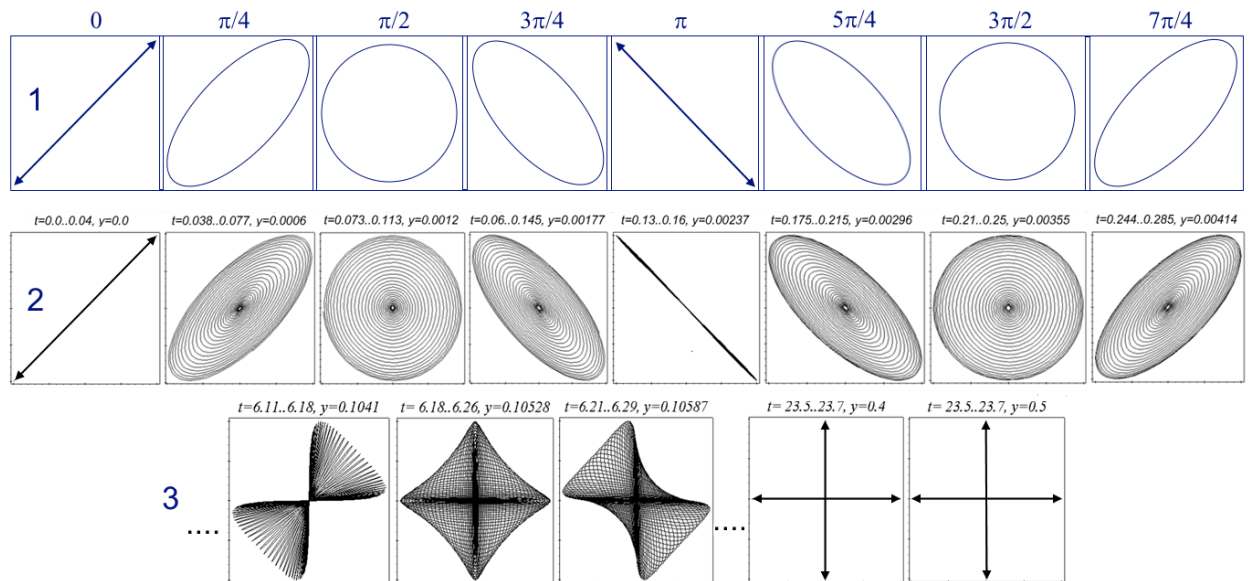


Рис. 2. 2 Изменение состояния поляризации непрерывного (1) и фемтосекундного (2, 3) лазерного излучения при распространении в кристалле [109]

Как следует из данных, приведенных на Рис. 2. 2, изменения суммарного состояния поляризации когерентной пары фемтосекундных лазерных импульсов в приповерхностных слоях кристалла (0–0,00414 см) еще мало отличаются от пространственных изменений для бесконечных волн. Поляризация изменяется от линейной к эллиптической, круговой, снова

к эллиптической и т. д. Хорошо выражена пространственная периодичность этих изменений. По мере продвижения импульсов излучения вглубь кристалла и соответствующего пространственного разбега компонентов пары, характер изменения состояния поляризации становится более сложным (0,1041–0,10587 см). Пока компоненты пары импульсов еще перекрываются между собой, сохраняется периодичность изменения состояния поляризации. На больших расстояниях, где компоненты пары уже полностью разбегаются (0,4–0,5 см), они являются изолированными обыкновенным и необыкновенным импульсами света. Они имеют взаимно-ортогональные поляризации, когда их электрические векторы ориентированы по направлению оптической оси кристалла и перпендикулярно ей. В этих условиях они взаимодействуют со средой независимо в разных областях пространства.

Известно [91], что подобные быстрые изменения состояния поляризации суммарной световой волны сказываются на взаимодействии лазерного излучения с центрами люминесценции, которые имеются в кристалле или могут быть созданы лазерным излучением. Эффект пространственной модуляции интенсивности фотолюминесценции реализуется уже в линейном режиме взаимодействия света и анизотропного вещества с однородным распределением концентрации центров люминесценции. По-видимому, информация об этом эффекте была впервые опубликована [91], [110] в непрерывном режиме возбуждения, а затем в [94] – в режиме линейного фемтосекундного возбуждения. Он детально рассмотрен в монографии [46].

В данной части работы нашей **целью** является не возбуждение имеющихся в кристалле центров люминесценции, а их создание и изучение люминесцентными методами, в частности, – исследование пространственных распределений концентраций центров, а также механизмов их образования.

Так как мы планируем исследовать распределение концентраций создаваемых центров люминесцентными методами, то необходимо

использовать методики исследований, обеспечивающие пропорциональность между интенсивностью люминесценции и концентрацией центров люминесценции. По ходу луча происходит периодическое изменение состояния поляризации света. Поэтому в соответствующих точках траектории луча в кристалле мы можем измерять эффективность дефектообразования для различных состояний поляризации. Для этого удобно использовать люминесцентный метод измерения. Однако применять его необходимо аккуратно. Эффективность взаимодействия света и вещества в нашем эксперименте мы фиксируем по выходу концентрации создаваемых лазером дефектов, т. е. люминесцирующих ЦО. Поэтому используемый люминесцентный метод регистрации должен позволять фиксировать (возбуждать и регистрировать) все создаваемые центры, независимо от их ориентации в кристалле, и обеспечивать линейную зависимость между интенсивностью люминесценции и концентрацией центров. Для кристаллических сред это реализуется далеко не всегда.

Для того чтобы обеспечить регистрацию всех центров независимо от их ориентации, необходимо знать, как они могут быть ориентированы в кристалле, и обеспечить возбуждение их всех в равной степени. Кроме того, и фотоприемник должен быть ориентирован таким образом, чтобы «видеть» все ЦО тоже в равной степени (направление  $\mathbf{R}$ ). Эти условия для кристалла фторида магния выполняются в геометрии экспериментов, показанной на Рис. 2. 1 справа. Данный кристалл имеет кристаллическую решётку типа рутила с оптической осью четвёртого порядка, что обеспечивает тетрагональную симметрию. Поэтому, если в кристалле могут существовать ЦО, дипольный момент перехода которых равен  $\mu_1$ , то должны существовать и ЦО с дипольными моментами переходов  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  и  $\mu_4$ , расположенными осесимметрично. Энергия взаимодействия электро-дипольной квантовой системы с лазерным полем определяется скалярным произведением векторов дипольного момента  $\mu_i$  квантовой системы и электрического поля  $E$ , т. е. она пропорциональна косинусу угла между ними. На Рис. 2. 1 видно, что для

всех четырёх возможных ориентаций дипольных моментов перехода, допускаемых законами симметрии, углы между векторами дипольных моментов переходов и вектором поля одинаковы. Следовательно, центры всех ориентаций возбуждаются в равной степени. Кроме того, если регистрацию люминесценции вести в направлении  $\mathbf{R}$ , диаграммы направленности излучения всех диполей будут видны тоже в равной степени. Таким образом, мы обеспечиваем прямую пропорциональность между интенсивностью регистрируемой люминесценции и концентрацией центров люминесценции.

В работе использована еще одна экспериментальная схема лазерного облучения образцов. Она показана на Рис. 2. 3.

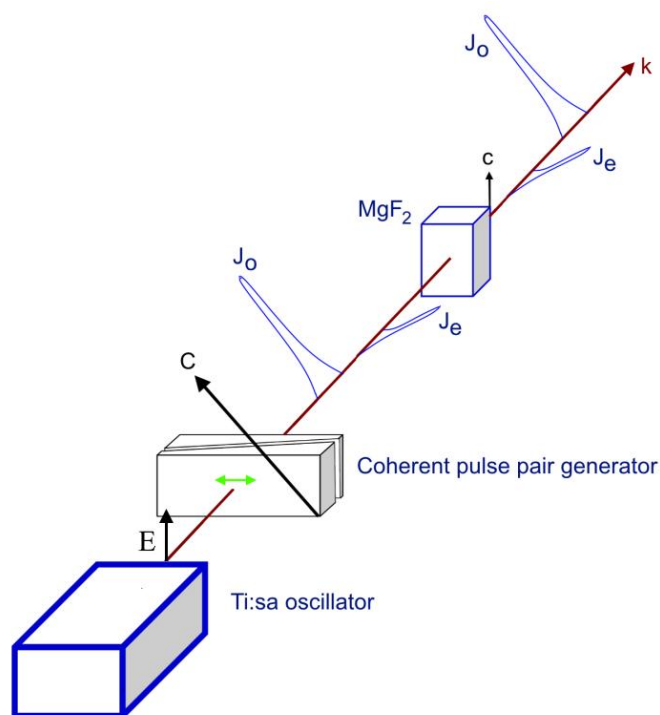


Рис. 2. 3 Схема эксперимента, позволяющая позиционировать суммарное воздействие двух импульсов в различных точках внутри кристалла

В этой схеме использован специальный генератор когерентных пар сдвинутых сверхкоротких лазерных импульсов [111]. Эта схема позволяет из каждого импульса фемтосекундного лазерного генератора получить пару сдвинутых по времени и в пространстве когерентных компонентов. Далее они направляются в кристалл таким образом, чтобы эта пара стала парой

обыкновенного и необыкновенного импульса. При этом первым входит в кристалл тот импульс, скорость которого внутри кристалла меньше. Тогда второй импульс догонит и перегонит первый импульс. Пока они будут идти вместе в процессе обгона, они будут модулировать состояние поляризации суммарной волны и вызовут пространственно-модулированное взаимодействие света и вещества. Более наглядно представить себе характер изменения состояния поляризации света в этом эксперименте можно снова с помощью Рис. 2. 2 (фрагменты 2 и 3). Однако в этом случае надо представить, что свет распространяется в обратном направлении (от конца фрагмента 3 влево), а кристалл в два раза длиннее. Тогда в центре этого кристалла компоненты пары импульсов сойдутся вместе, а далее будут снова разбегаться.

Кроме перечисленных приборов, установок и принадлежностей в работе использовалось следующее научное оборудование: обычный инвертированный оптический микроскоп Olympus IX71, конфокальный сканирующий люминесцентный микроскоп MicroTime 200, работающий в режиме время-коррелированного счёта фотонов, спектрофлуориметр Ocean Optics QE65000 и другие. Облучение проведено на титан-сапфировом фемтосекундном лазере фирмы Авеста-Проект с параметрами: линейно поляризованный луч (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), время облучения 3 секунды.

### 2.3. Экспериментальные результаты и теоретическое обоснование

В ходе лазерного облучения в кристалле образовался люминесцирующий канал, содержащий множество треков (следов, шпуров). Эти треки состоят из ЦО, наведённых филаментами, которые образовались в результате множественной самофокусировки Рис. 2. 4, (вверху) [112]. Спектр

люминесценции представлен на Рис. 2. 5. В связи с тем, что состояние поляризации лазерного излучения периодически изменялось с расстоянием с периодом 68 мкм, мы ожидали заметить пространственно-периодическую модуляцию интенсивности люминесценции вдоль канала. Однако на Рис. 2. 4 в общем канале такой модуляции не было даже при увеличении изображения с помощью микроскопа. Вместе с тем, при более внимательном изучении на выступающих вперёд треках было замечено продольное периодическое изменение интенсивности люминесценции. Эти треки начинались значительно ближе к входной поверхности образца. Как показал наш опыт, такие единичные треки образуются филаментами, формирование которых стимулировалось дефектами поверхности или объема образца или неоднородностями в самом пучке. Для них дистанция самофокусировки была значительно меньше. Выяснилось, что в экспериментах конкурируют два процесса: процесс самофокусировки, вызывающий филаментацию и процесс разбега компонентов когерентной пары импульсов, который приводит к исчезновению пространственной модуляции эффективности дефектообразования.

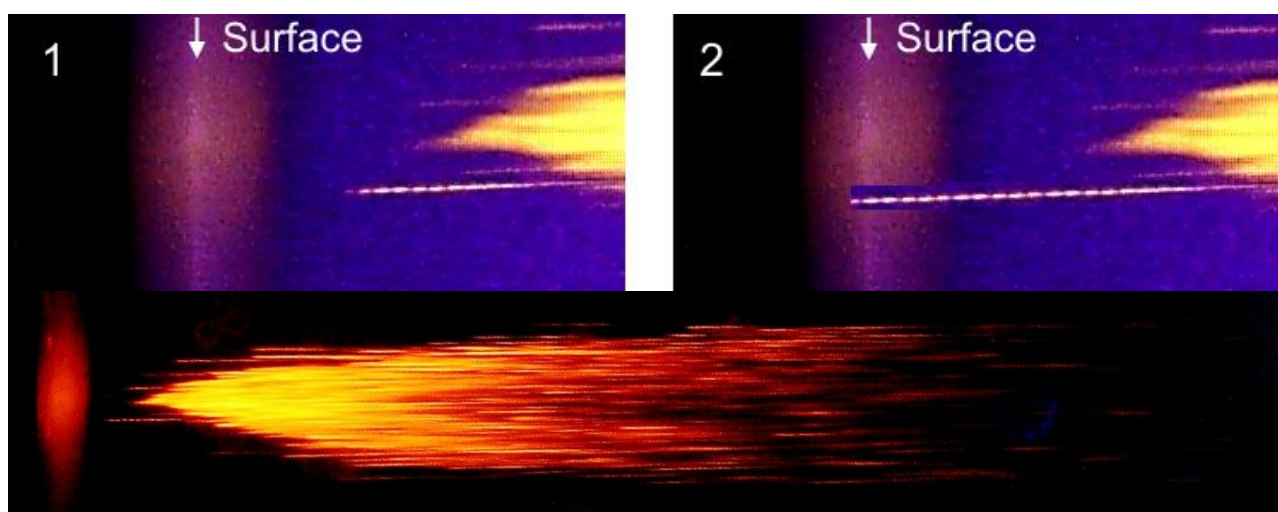


Рис. 2. 4 Люминесцирующий канал, индуцированный филаментами в кристалле  $\text{MgF}_2$ . Возбуждение диодным лазером с длиной волны 440 нм. Сфотографировано с помощью микроскопа Olympus IX71

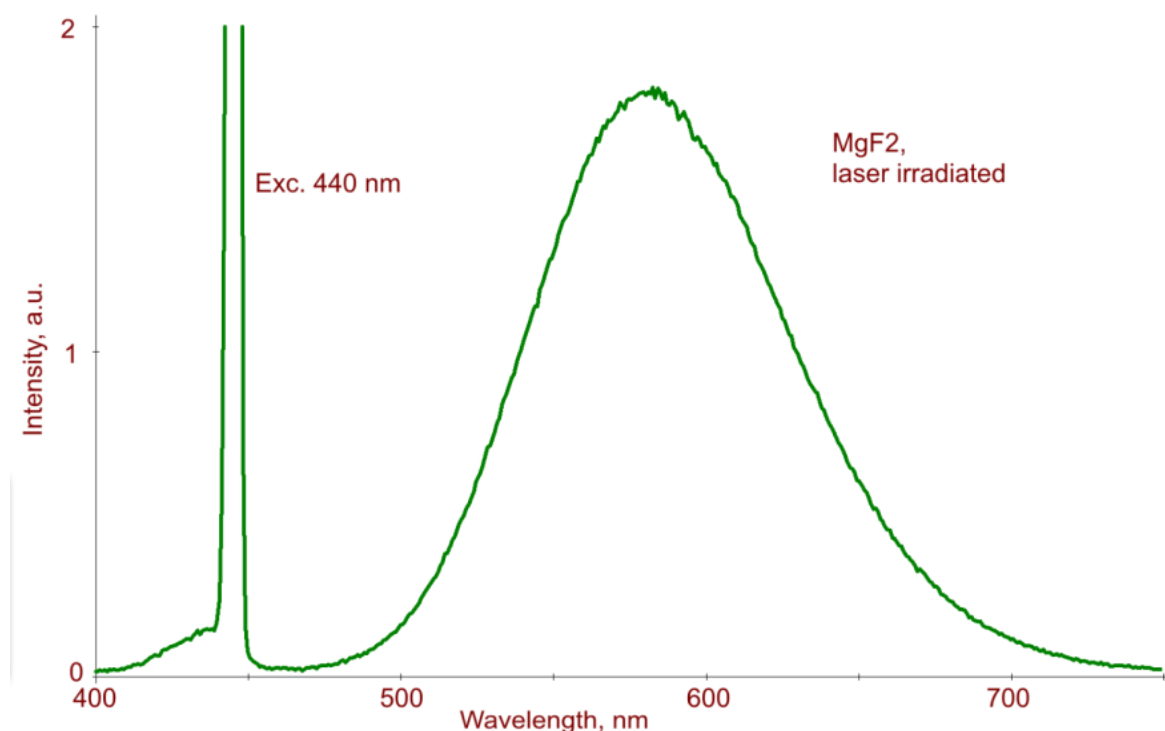


Рис. 2. 5 Спектр фотолюминесценции центров окраски, созданных лазерным излучением

Расчёт показал, что дистанция, на которой происходит изменение состояния поляризации, соответствует пространственному разбегу обыкновенного и необыкновенного импульсов. Эта величина определяется выражением:  $Y = c\tau/\Delta n$ , где  $c$  – скорость света,  $\tau$  – длительность импульсов,  $\Delta n$  – величина двулучепреломления. Для нашего эксперимента расстояние  $Y$  оказалось меньше длины самофокусировки и составило порядка 0,7 мм. Поэтому в основном теле канала множественной филаментации периодическая модуляция не могла наблюдаться. При изменении этого соотношения на обратное для особых выступающих треков (Рис. 2. 4), соответствующая периодическая зависимость была зарегистрирована. На Рис. 2. 4. 1 представлена увеличенная фотография такого основного трека. На этом треке был выбран участок, на котором надёжно регистрировалось несколько периодов модуляции. Этот участок на электронной фотографии был вырезан и использован в качестве мерной линейки. Он дважды наращивался на выступающий трек, чтобы таким образом дойти до входной поверхности кристалла и понять, какая фаза периода соответствовала

поверхности. Так мы определяли, что именно - минимум или максимум, соответствовало поверхности, на которой заведомо была линейная поляризация. Полная линейка показана на Рис. 2. 4. 2. Видно, что на поверхность попадает максимум интенсивности. Это означает, что максимумы пространственного распределения концентрации центров на Рис. 2. 6 соответствуют линейной поляризации, а минимумы – циркулярной. Полученный результат согласуется с экспериментами в работе [113], в которых вероятность нелинейной межзонной ионизации для сапфира и кварца была выше для линейной поляризации лазерного излучения по сравнению с циркулярной.

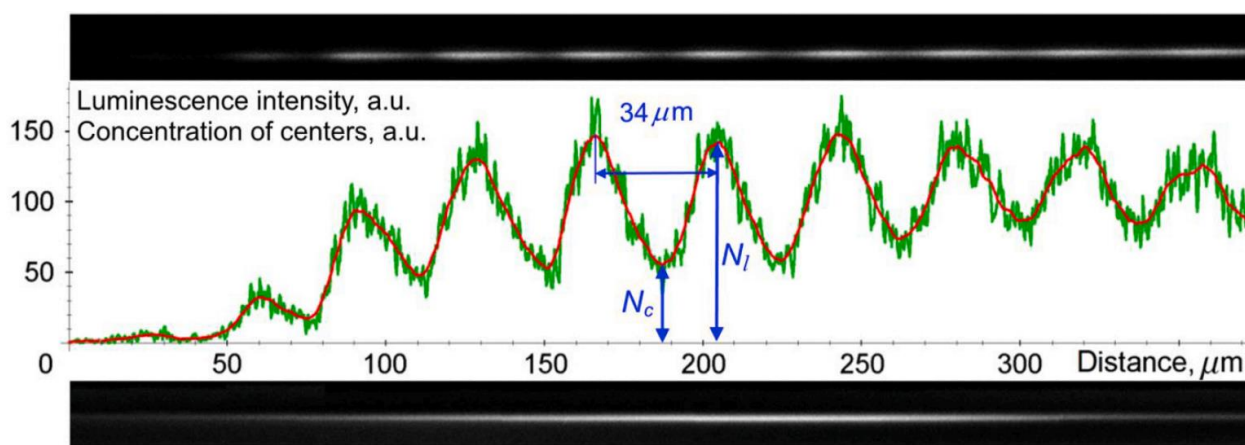


Рис. 2. 6 Пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции центров окраски в шпурах, индуцированных филаментами в одном эксперименте на разной глубине кристалла. Вверху - сканирование трека в начальной части канала филаментации; внизу - в середине канала). В центре - развертка продольного распределения интенсивности фотолюминесценции для верхнего шпура. Измерено на микроскопе MicroTime 200

Начальным процессом, приводящим к образованию ЦО в кристалле, является межзонная ионизация с последующим образованием экситонов и их распадом на структурные дефекты. Полученный результат объясняется тем, что переходы, связанные с межзонной ионизацией, не являются чисто многофотонными, а являются многофотонными с туннелированием. При одной и той же интенсивности лазерного излучения напряженность электрического поля для линейной поляризации выше в  $\sqrt{2}$  раз, чем при циркулярной поляризации. Это понижает барьер для межзонного

туннелирования и увеличивает вероятность ионизации. Пояснения приведены на Рис. 2. 7.

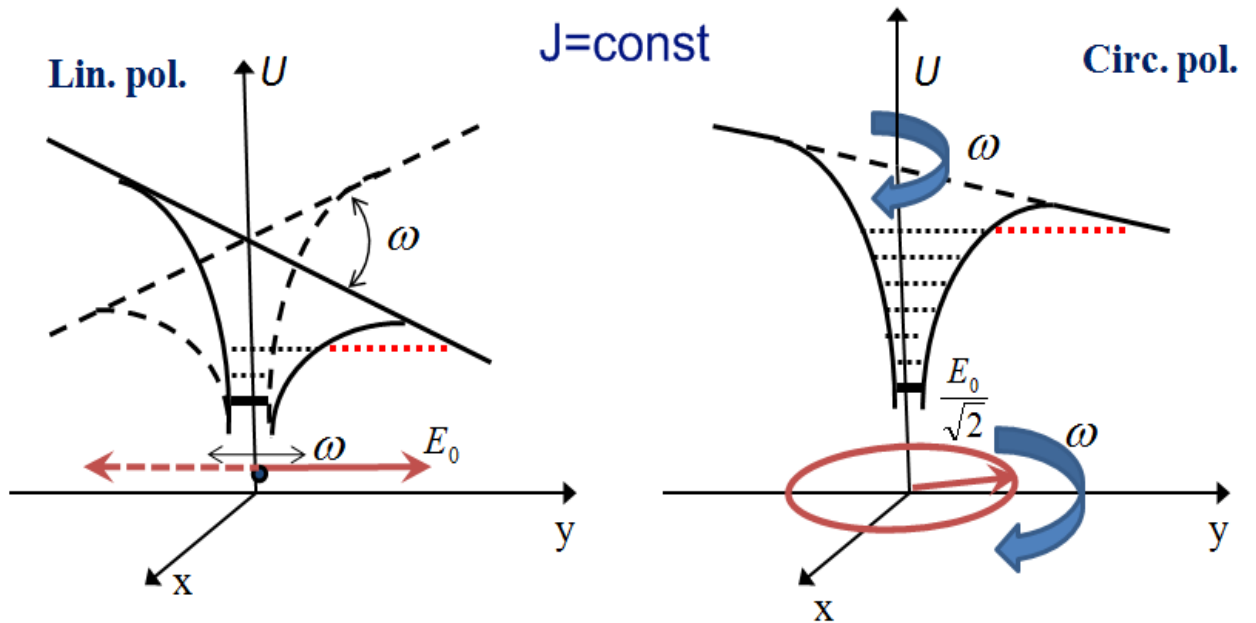


Рис. 2. 7 Сопоставление высоты и ширины барьеров для туннелирования при линейной поляризации (слева) и при циркулярной поляризации для случая многофотонного перехода с туннелированием

На Рис. 2. 7 слева наклон прямой, обусловленный приложенным переменным электрическим полем, больше, чем справа. Учитывая нелинейность процесса многофотонной ионизации и туннелирования, этот факт приводит к большей величине скорости фотоионизации при линейной поляризации света, чем при циркулярной поляризации при одинаковой интенсивности света.

Фотоионизация, т. е. переход электрона из валентной зоны в зону проводимости происходит с ионов фтора, находящихся в регулярном узле решетки  $\text{MgF}_2$  в высоко симметричном окружении. Напряженность электрического поля фемтосекундного импульса намного превышает напряженность кулоновского поля иона фтора и кристаллического поля его окружения. Поэтому в данных условиях допустимо считать данный ион сферически симметричной квантовой системой (подобно иону в вакууме). Многофотонная и туннельная ионизация такого рода систем (атомов и ионов) в сильном лазерном поле хорошо изучена в теории Келдыша [114], [115],

[116]. Согласно этой теории, 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 [114]:

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_t} = \frac{\omega\sqrt{2mI}}{eE} = \frac{1}{2K_0F}, \quad (7)$$

где  $\frac{\omega}{\omega_t}$  - отношение частоты лазерного света к частоте туннелирования

электрона через потенциальный барьер,  $I = \frac{k^2 me^4}{2\hbar^2}$  - потенциал ионизации

атомного уровня,  $E$  - амплитуда электрического поля волны,  $F = \frac{E}{k^3 E_a}$  -

приведенное поле,  $K_0 = \frac{I}{\hbar\omega}$  - параметр многоквантовости процесса (число

фотонов необходимых для ионизации), используются атомные единицы

$\hbar = m = e = 1$ ;  $k = \sqrt{\frac{I}{I_H}}$ ,  $I_H = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13,6\text{эВ}$  - потенциал ионизации атома водорода,

$E_a = \frac{m^2 e^5}{\hbar^4} = 5,14 \cdot 10^9 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  - атомная единица напряженности электрического

поля. Скорость ионизации уровня  $w$  измеряется в единицах  $\frac{me^4}{\hbar^3} = 4,13 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$ .

При  $\gamma \gg 1$  процесс фотоионизации является многофотонным, при  $\gamma \ll 1$  - туннельным.

При  $\gamma \gg 1$  т. е. при многофотонной ионизации сферически симметричной квантовой системы вероятность за единицу времени [114]:

$$w^{(K_0)} = C(E_0 D_0)^{2K_0} = CJ^{K_0}, \quad (8)$$

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

Т. е. скорость  $K_0$  - фотонной ионизации при постоянной интенсивности света никак не зависит от его состояния поляризации. Однако эта симметрия (равноправие) комплексных векторов поляризации (векторов

Джонса) нарушается при учёте туннельного эффекта. Так в работе [114] приводится формула для скорости ионизации при облучении эллиптически поляризованным светом:

$$w = C \cdot \exp\left(-\frac{2}{3F} g(\gamma, \xi)\right), \quad (9)$$

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 в волне,  $-1 \leq \xi \leq 1$  - параметр эллиптичности лазерного излучения,  $J = (c/8\pi)(1 + \xi^2)E_0^2$  - интенсивность излучения,  $C$  - константа. Напомним, что приведённое поле (безразмерная величина):  $F = \frac{E_0}{k^3 E_a}$ . Функция  $g(\gamma, \xi)$

рассчитана и представлена графически в работе [114]. Функция  $g(\gamma, \xi)$  с ростом эллиптичности света  $g(\gamma, \xi)$  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,  $w_{лин} \succ w_{цир}$  при фиксированном  $\gamma$  и амплитуде напряженности поля  $E_0$ .

Заметим, что если скорость ионизации при линейной поляризации больше чем при циркулярной  $w_{лин} \succ w_{цир}$  при интенсивности света с линейной поляризацией  $J$  и при вдвое большей интенсивности циркулярно поляризованного света  $2J$  (согласно  $J = (c/8\pi)(1 + \xi^2)E_0^2$ ), то при одинаковой интенсивности линейно и циркулярно поляризованного света это неравенство, тем более, будет выполняться.

Таким образом, если свет с фиксированной интенсивностью  $J$  падает на сферически симметричную квантовую систему (атом, ион) и периодически меняет состояние поляризации от линейной до циркулярной, то наименьшая скорость ионизации атома будет при циркулярной поляризации. Т. е., если при чисто многофотонной ионизации, без учёта туннелирования, все векторы поляризации равноправны (скорость (формула 8) 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).

Данное неравенство скоростей нелинейной фотоионизации при линейной и циркулярной поляризациях света фемтосекундного лазерного импульса и приводит к периодической картине распределения концентрации центров свечения, которую мы наблюдаем на Рис. 2. 4 и Рис. 2. 6.

С помощью установки, показанной на Рис. 2. 3, было проведено исследование возможности продольного позиционирования воздействия когерентной пары импульсов на заданные участки кристаллической среды. Для этого с помощью генератора сдвинутых импульсов генерировалась пара фемтосекундных импульсов с таким расстоянием между ними, чтобы, войдя в кристалл и двигаясь в нём с разными скоростями, импульсы сошлись в заданном участке среды и сформировали там пространственно-периодическую картину распределения концентраций индуцированных центров. В эксперименте сдвиг компонентов пары до входа в кристалл соответствовал одному сантиметру перемещения импульсов в кристалле до полного их совмещения. На верхней части Рис. 2. 8 видна более светлая часть фотографии канала, находящаяся на расстоянии 10 мм от входной грани кристалла. Увеличенное изображение этой части канала внизу Рис. 2. 8 обнаруживает пространственную модуляцию интенсивности люминесценции и, соответственно, концентрации созданных центров. Скан изображения отдельного трека в этой части канала показывает глубину модуляции интенсивности люминесценции почти такой же величины, как и на Рис. 2. 6, где показан скан изображения трека филамента в начальной части кристалла. Это значит, что процесс дисперсионного распывания импульсов на длине кристалла 1 см не столь значителен. Кроме того, сохраняется когерентность компонентов пары импульсов при распространении на такое расстояние.

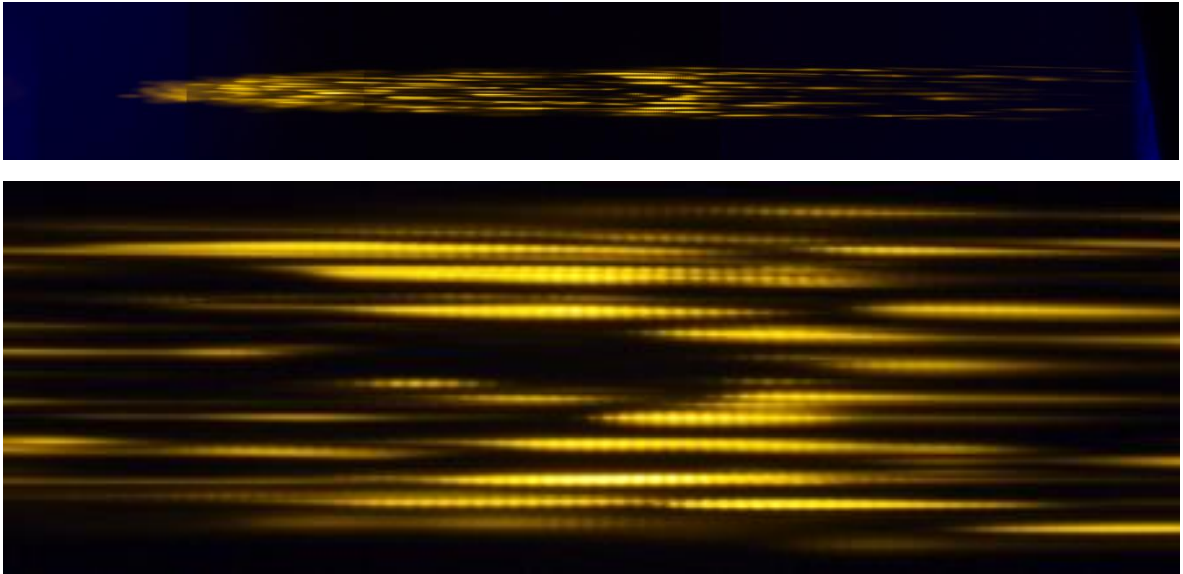


Рис. 2. 8 Вверху - фотография облученного канала в люминесцентном излучении (возбуждение 440 нм) после облучения когерентной парой сдвинутых импульсов. Внизу – увеличенный фрагмент изображения канала в области пересечения импульсов. Микроскоп Olympus IX71

Длины вертикальных отрезков на Рис. 2. 6 и Рис. 2. 9, обозначенные как  $N_l$  и  $N_c$ , соответствуют концентрациям центров, создаваемых в одном треке при линейной и циркулярной поляризациях фемтосекундного лазерного излучения соответственно. Отношение длин этих сегментов представляет собой отношение эффективности образования лазерных дефектов при линейной и циркулярной поляризациях.

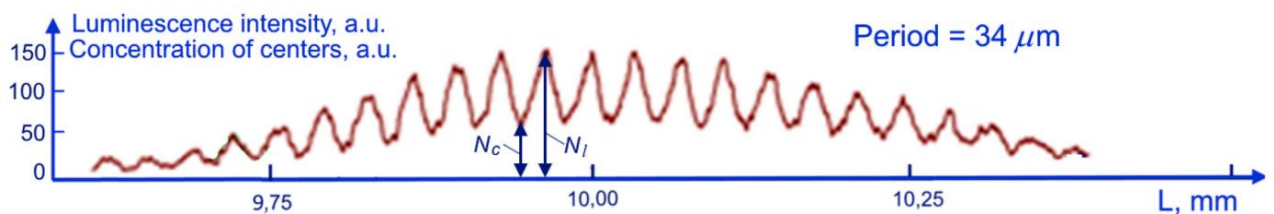


Рис. 2. 9 Пространственная модуляция интенсивности люминесценции единичного трека (следа) в центральной части канала, где пересекались компоненты когерентной пары импульсов, распространяющиеся с разными скоростями по одной и той же траектории. Микроскоп MicroTime 200

В некоторых публикациях наблюдалась также пространственно-периодическая модуляция интенсивности люминесценции кристаллов под действием фемтосекундных лазерных импульсов. Например, в [117]

использовались анизотропные кристаллы, и состояние поляризации излучения также изменялось при его распространении. Однако исследовалось не создание новых центров люминесценции лазерным излучением, а возбуждение люминесценции ЦО, содержащихся в кристаллах. Пространственно-периодическая модуляция концентрации центров, индуцированная лазерным излучением в кристалле, наблюдалась в [98], [118]. Но механизм модуляции был другим. Из-за различия скоростей огибающей предельно короткого светового импульса и его несущей частоты максимальная амплитуда светового поля периодически модулировалась. Естественно, на эти изменения среагировала эффективность дефектообразования.

## 2.4. Выводы к главе 2

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

Поляризованное фемтосекундное лазерное излучение, распространяясь в анизотропном кристалле в режиме самофокусировки и филаментации, создаёт в нём люминесцирующие ЦО, концентрация которых периодически изменяется с расстоянием. Причиной этого эффекта является реализация промежуточного механизма многофотонно-туннельной фотоионизации кристаллического вещества, благодаря которому возникает зависимость вероятности нелинейной фотоионизации от состояния поляризации действующего лазерного излучения.

Используя когерентные пары фемтосекундных лазерных импульсов с управляемым сдвигом между компонентами пар, можно создавать

люминесцирующие центры с пространственно-периодическим распределением концентраций в заданных областях кристаллической среды.

Таким образом, доказаны второе и третье защищаемые научные положения в следующих формулировках:

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

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

Результаты данной **Главы** представляют интерес при реализации фемтосекундных лазерных технологий обработки оптических материалов, в частности, оптических носителей информации, а также для развития новых люминесцентных методов исследования взаимодействия света и вещества.

## **Глава 3. Исследование преобразования структуры наночастиц в тонких плёнках фторида лития люминесцентными методами**

### **3.1. Введение к главе 3**

Фторид лития является перспективным материалом, который нашёл применение в различных областях науки и техники. ЦО LiF являются рабочими центрами в лазерных средах и насыщающихся затворах [119], [46], детекторах радиации [120], [121], [122], созданных на основе данного материала. Созданы объёмные и многослойные флуоресцентные носители для записи информации в цифровых форматах или в виде изображений [107], [98], [123], [124]. Одним из применений для тонких плёнок фторида лития является создание экранов для визуализации изображений в рентгеновских лучах [125], [126].

Наиболее распространённый метод приготовления плёнок фторида лития - метод термовакuumного напыления [127]. Реже применяются методы распыления вещества пучками электронов или ускоренных ионов различной зарядности и энергии [128], а также методы лазерного распыления [129].

Обычно отжиг плёнок после их приготовления проводится в той же вакуумной камере, где напыляются сами плёнки, чтобы устранить влияние атмосферы. Однако кристаллы фторида лития являются наиболее устойчивыми среди других щелочно-галогидных кристаллов и их можно выращивать, отжигать и обрабатывать в обычной лабораторной атмосфере. В данной работе были исследованы возможные особенности именно такого подхода – отжиг плёнок, напылённых в вакууме, производился на воздухе. Более того, в процессе работы экспериментально была определена значимость температуры подложки непосредственно в процессе напыления

плёнки. Фактически, решалась задача разработки технологии изготовления плёнок фторида лития. Ни для кого не секрет, что в любом технологическом процессе важно контролировать качество производимой продукции. Как будет показано ниже, при термообработке полученных образцов плёнок происходило изменение их структуры, а именно — увеличение размера зёрен, образующих плёнку. Необходимо было понять, что на самом деле происходит в процессе таких структурных изменений. Оказывают ли эти, пока ещё неизвестные нам, факторы влияние на качество полученных материалов? И если оказывают, то какое. Для этого был разработан радиационно-люминесцентный метод контроля качества плёнок фторида лития, изготовленных путём термовакуумного напыления с последующим отжигом.

### 3.2. Методика эксперимента

Плёнки фторида лития были получены методом термовакуумного напыления на подложки из силикатного стекла в камере вакуумного универсального поста ВУП-5. Исходным материалом для приготовления плёнок послужили монокристаллические образцы фторида лития массой 0,2 г. Они помещались в нагревательную титановую лодочку испарителя. Подложки размещались в специальной кассете над лодочкой на расстоянии 17 см. Температура подложек составляла 200 °С, давление в камере  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Па, время напыления было около 10 мин. После напыления образцы охлаждались в камере при том же давлении. Полученные образцы затем отжигались на воздухе при температурах 400, 500 и 600 °С. До и после отжига производилось взвешивание исследуемых образцов на лабораторных электронных весах МВ 210-А «СартоГОСМ».

Крупномасштабная структура полученных плёнок исследовалась с помощью обычного оптического микроскопа Olympus IX 71. Микроструктура

плёнок исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Certus Light фирмы NanoScan Technologies. Для изучения спектров фотолюминесценции полученных образцов использовался микроскоп MicroTime 200 (PicoQuant gmbh), сопряженный со спектрометром Ocean Optics QE65000. Люминесценция возбуждалась пикосекундными лазерами, входящими в комплект микроскопа MicroTime 200. В основном, использовался лазер с длиной волны излучения 405 нм. Для устранения рассеянного на образцах возбуждающего излучения люминесценция регистрировалась через интерференционный светофильтр с Г-образной спектральной характеристикой пропускания с длиной волны отсечки  $\sim 430$  нм. Спектры исследовались до и после облучения плёнок рентгеновским излучением, которое формировало в них ЦО, обладающие характерной фотолюминесценцией. Наблюдая изменение свойств этой люминесценции в результате отжига, можно делать определённые выводы об изменении состава или структуры плёнок. Облучение производилось в течение 30 мин. излучением рентгеновской трубки с медным антикатодом при напряжении 35 кВ и токе 15 мА. Рентгенофазовый анализ был проведён при использовании рентгеновского дифрактометра фирмы Shimadzu XRD-700. Прибор оснащён рентгеновской трубкой с медным анодом, сфокусирован по Брегу-Брентано, с монохроматором на дифрагированном пучке. Съёмка проводилась с шагом 0,1 градус угла  $2\theta$  и экспозицией 60 секунд на шаг в диапазоне углов от 3 до 82. Большая экспозиция обусловлена малой толщиной плёнки.

### **3.3. Экспериментальные результаты, демонстрирующие укрупнение зёрен плёнки при отжиге и их обсуждение**

Исследования с помощью оптического микроскопа (Рис. 3. 1) показали, что исходные, сравнительно однородные, плёнки после отжига при температуре 400 °С приобретают крупномасштабную мозаичную структуру

со средним размером ячеек  $\sim 10$  мкм. Отжиг при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к дальнейшему дроблению ячеек. Общая картина радикально меняется для образцов, отожжённых при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

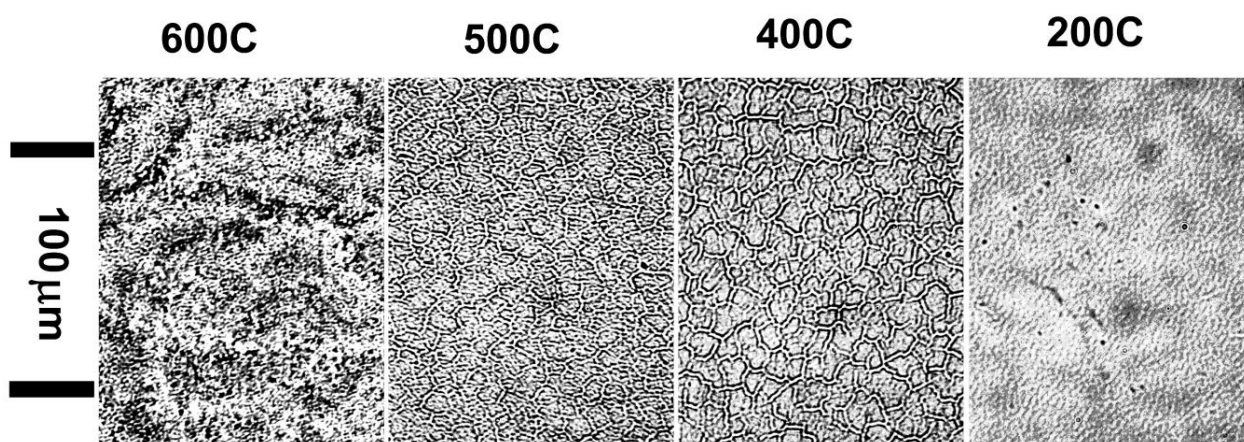


Рис. 3. 1 Фотографии поверхности плёнок фторида лития, отожжённых при различных температурах на воздухе

Для детального изучения структуры плёнок и её изменений при отжиге были исследованы изображения плёнок, полученные с помощью атомно-силового зондового микроскопа. Данные, приведённые на Рис. 3. 2, показывают, что плёнки имеют также и мелкомасштабную субмикронную структуру. Они сформированы из отдельных зёрен. В ходе отжига при повышении температуры отжига происходит укрупнение зёрен. Если в исходных плёнках средний размер зёрен составлял  $\sim 180$  нм, то в плёнках, отожжённых при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , он был уже около  $1,7$  мкм. В работе [130] ранее наблюдался рост зёрен, составляющих плёнку фторида лития, в зависимости от времени отжига. Увеличение размера зёрен в данной работе происходило лишь в небольших пределах и, как будет показано ниже, связано с другими причинами.

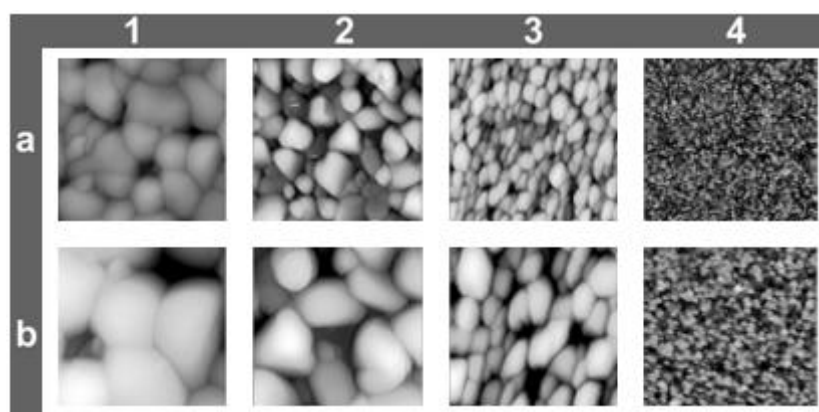


Рис. 3. 2 Топография поверхности плёнок фторида лития, отожжённых на воздухе при различных температурах. 1 – 600, 2 – 500, 3 – 400 °С, 4 – не отожжён; а – 20x20 мкм, б – 10x10 мкм

### 3.4. Исследование механизма укрупнения зёрен в структуре плёнки.

#### Результаты радиационно-люминесцентных исследований.

#### Контрольные эксперименты по рентгенофазовому анализу

Исходные и отожжённые плёнки обладают слабой фотолюминесценцией, обусловленной неконтролируемыми примесями. Данные, приведённые на Рис. 3. 3, показывают, что характеристики этой люминесценции существенно изменяются в результате отжига. Эти изменения могут быть вызваны преобразованием либо только центров свечения в веществе, либо самого основного вещества плёнок. Поскольку природа ЦО, ответственных за наблюдаемое свечение, неизвестна, выбрать какую-либо из двух названных причин невозможно.

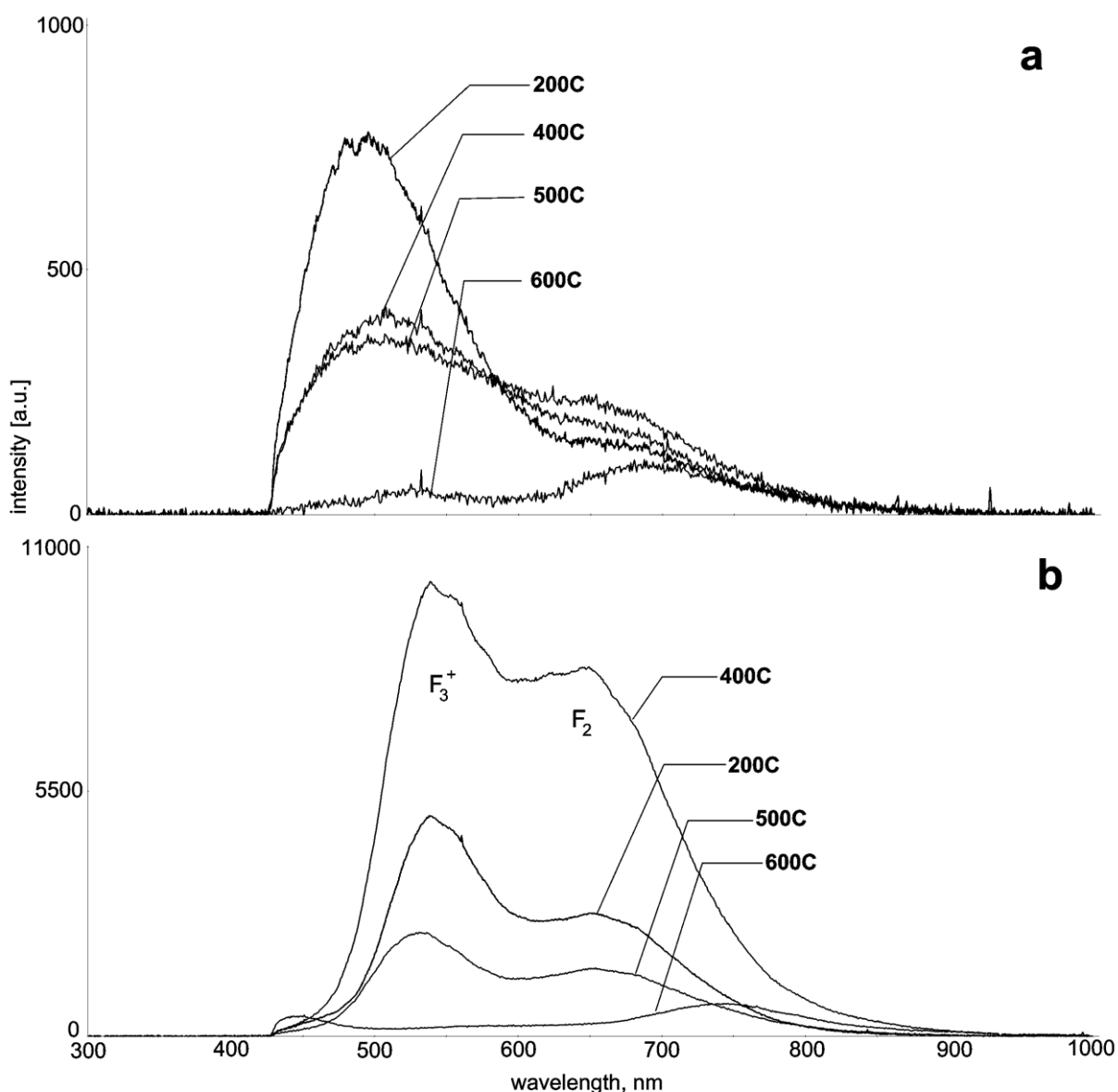


Рис. 3. 3 Спектры люминесценции тонких плёнок фторида лития, отожжённых при разных температурах на воздухе. а – до воздействия ионизирующим излучением, б – после воздействия рентгеновским излучением

Полученные экспериментальные данные ставят два следующих комплексных вопроса:

1 – чем обусловлено укрупнение зёрен при отжиге; что является материалом необходимым для роста зёрен; происходит ли испарение одних зёрен и рост за их счёт других?

2 – связаны ли изменения люминесцентных свойств плёнок при отжиге с термической перестройкой центров свечения или же с изменением основного вещества, составляющего плёнку?

Для поиска ответа на эти вопросы мы применили специальную радиационную методику. Она включала создание в исследуемых образцах фторида лития хорошо изученных центров люминесценции. Такими центрами были выбраны ЦО, которые можно создавать рентгеновским облучением образцов. После облучения измерялись спектры фотолюминесценции облучённых образцов, чтобы по ним идентифицировать типы созданных ЦО и по изменению их свойств при отжиге сделать заключение о том, какие изменения происходят в плёнке.

Спектры, представленные на Рис. 3. 3, показывают, что общая интенсивность люминесценции после облучения увеличилась более чем на порядок. В спектрах облученных образцов преобладают характерные спектральные полосы люминесценции известных агрегатных  $F_2$  (680 нм) и  $F_3^+$  (540 нм) ЦО фторида лития. Наличие этих полос однозначно указывает на то, что основным веществом в исходных образцах, а также в образцах, отожженных при 400 и 500 °С, является фтористый литий. Однако при дальнейшем повышении температуры отжига происходит радикальное изменение состава плёнки. В образцах, отожжённых при 600 °С, после рентгеновского облучения не возникают характерные для фторида лития ЦО. Вместо них появились центры с максимумами полос вблизи 450 нм (эта полоса частично слева обрезана светофильтром) и 750 нм. Результаты этих экспериментов прямо указывают на то, что при отжиге произошло изменение состава основного вещества, образующего плёнку. В новом веществе под действием рентгеновского излучения образуются свои ЦО, не имеющие ничего общего с ЦО фторида лития. Очевидно также, что наблюдаемые изменения не связаны с размерным фактором, так как изменения спектральных характеристик происходят параллельно с укрупнением зёрен

до размеров, при которых размерный фактор уже не может играть какой-либо роли.

Из полученных данных следует вывод: в ходе термической обработки плёнок фторида лития при повышенных температурах на воздухе происходит взаимодействие микрочастиц, образующих плёнку с химическими элементами и соединениями, содержащимися либо в атмосферном воздухе (включая пары воды), либо в стеклянной подложке. В результате этого, изменяется химический состав микрочастиц, увеличивается их размер. Эти процессы сопровождаются соответствующими изменениями люминесцентных характеристик вещества.

Для уточнения характера взаимодействия микрочастиц, образующих плёнку, был проведён рентгенофазовый анализ двух образцов: не отожжённого и отожжённого при температуре 600 °С.

Согласно результатам рентгенофазового анализа не отожжённого образца (Рис. 3. 4 а) наблюдаются только пики LiF. Выделяются 2 наиболее интенсивных пика. Пик, соответствующий углу  $2\theta=38.82$  градусов, является дифракционным отражением от плоскостей направления (111) с межплоскостным расстоянием  $\sim 2,32$  Å. Его интенсивность  $I/I_0$  составляет 141. Пик, соответствующий углу  $2\theta=45.14$  градусов, является дифракционным отражением от плоскостей направления (100) с межплоскостным расстоянием  $\sim 2,01$ . Его интенсивность  $I/I_0$  составляет 987.

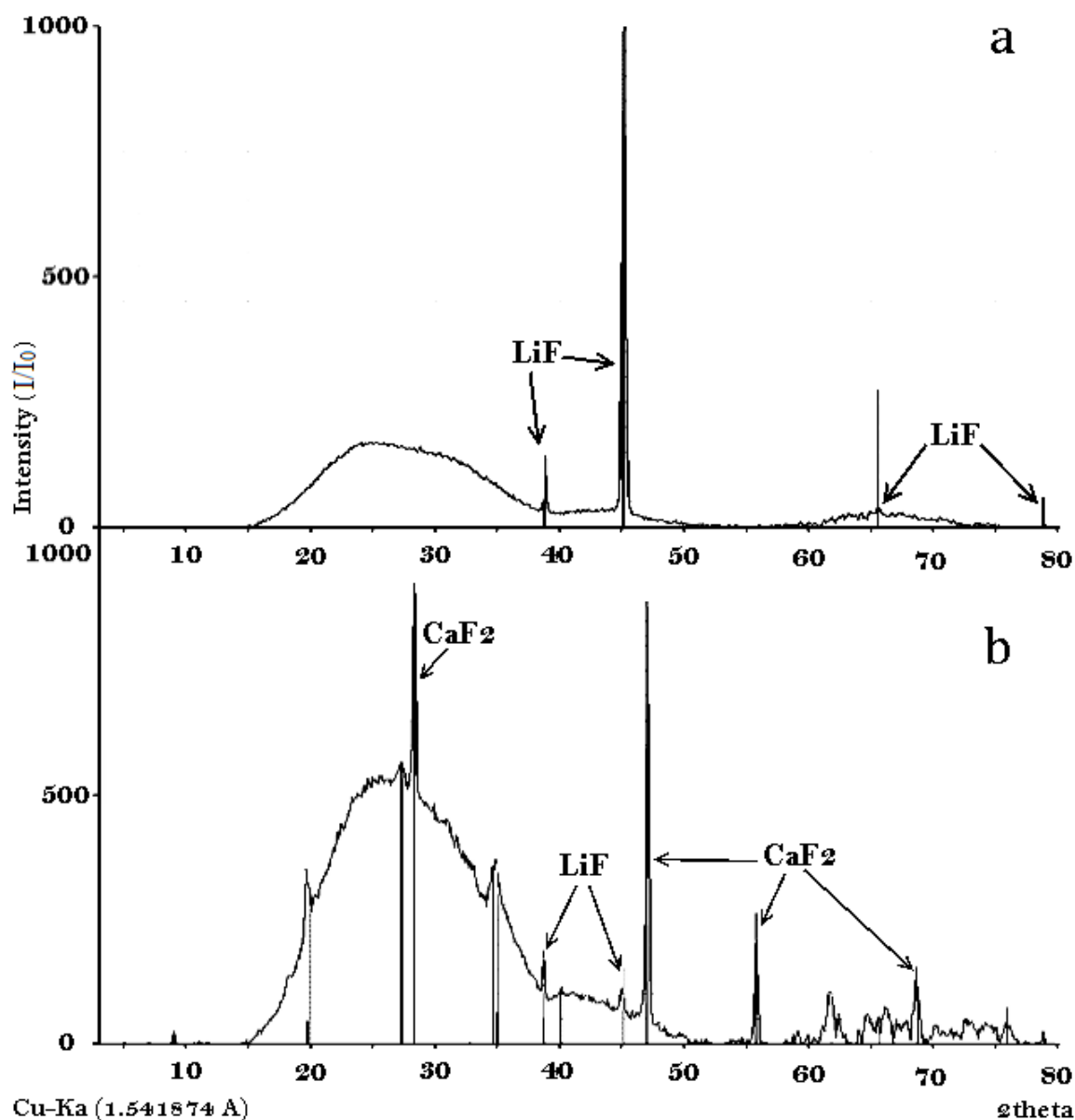


Рис. 3. 4 а - рентгенограмма не отожжённого образца, б – образца, отожжённого при температуре 600 °С

Рентгенограмма образца, отожжённого при 600 °С (Рис. 3. 4 б), имеет более сложный вид. Выделяются пики трех соединений: LiF, CaF<sub>2</sub>, KMgFeAlSiOH<sub>2</sub>O. При сравнении этих двух рентгенограмм видно, что интенсивность полос, соответствующих LiF существенно упала. Преобладающая до отжига полоса  $2\theta=38.82$  градусов, стала почти в 10 раз менее интенсивной ( $I/I_0=109,33$ ).

По данным [131] в составе покровного стекла содержатся следующие компоненты: диоксид кремния (72.2%), оксид натрия (14.3%), оксид калия

(1.2%), оксид кальция (6.4%), оксид магния (4.3%), оксид алюминия (1.2%), оксид железа (0.03%), триоксид серы (0.3%). Таким образом, химические элементы, необходимые для образования зарегистрированных кристаллических соединений, входили в состав подложки. В процессе отжига произошло взаимодействие зёрен фторида лития именно с материалом подложки.

### 3.5. Выводы к главе 3

Установлено, что в ходе термической обработки плёнок фторида лития, нанесённых на стеклянную подложку, на воздухе происходит взаимодействие микрочастиц, составляющих плёнку, преимущественно, с веществом подложки. В результате этого изменяется химический состав микрочастиц, увеличивается их размер. Данные процессы сопровождаются соответствующими изменениями люминесцентных характеристик изучаемых плёнок. Существенно изменяются спектры люминесценции содержащихся в плёнке неконтролируемых примесей. Характерные спектральные полосы люминесценции  $F_2$  и  $F_3^+$  ЦО фторида лития, созданных рентгеновским облучением, многократно уменьшаются по интенсивности в отожжённых образцах. Вместо них возникают спектральные полосы люминесценции новых ЦО, не характерные для фторида лития, которые следует соотнести с новым веществом плёнок, образовавшимся в результате термохимических реакций при отжиге.

Таким образом, доказано четвертое защищаемое научное положение в следующей формулировке:

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

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

Отметим здесь, что данный научный факт зарегистрирован впервые реализованным радиационно-люминесцентным методом исследования, включающим следующие существенные признаки: 1 – создание под действием ионизирующей радиации в приготовленных исходных и термически отождённых плёнках люминесцирующих ЦО, выполняющих функцию люминесцентного зонда, имеющего характерные для вещества плёнки спектральные и временные характеристики; 2 – измерение этих характеристик для исходных и термически отождённых при разных температурах плёнок; 3 – сопоставление измеренных характеристик исходных и термически отождённых плёнок. Проведённое этим методом исследование, как отмечено выше, показало, что по мере повышения температуры отжига в материале плёнок снижаются концентрации образующихся при облучении  $F_2$  и  $F_2^+$  ЦО фторида лития, а после отжига при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  спектральные полосы этих центров практически не образуются. Вместо них возникают неизвестные полосы, относящиеся к новому веществу плёнок, образовавшемуся в ходе отжига.

В связи с тем, что данный метод исследования был сформулирован и применён нами впервые, мы провели его тестирование независимым методом рентгенофазового анализа, как описано выше. Данный эксперимент подтвердил, что действительно, фторид лития, содержащийся в исходной плёнке, при термическом отжиге вступает в химическую реакцию с материалом стеклянной подложки, в результате чего фторид лития при высоких температурах почти полностью замещается фторидом кальция и другими соединениями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

Вероятность безызлучательного перехода  $b_{21}$  при комнатной температуре значительно меньше  $a_{21}$  и лишь при температуре  $\sim 420$  К её величина становится измеримой, при этой температуре она равна  $2,5 \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>.

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

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

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

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

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

**Список сокращений и условных обозначений**

АПЗ	аксиально-периодические зависимости интенсивности люминесценции
БФЛ	бесфононная линия
ИК	инфракрасный
УФ	ультрафиолетовый
ЦО	центры окраски

## Список литературы

1. Лазарева Н. Л. Мартынович Е. Ф. Материалы XVIII молодежной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике // Кинетика люминесценции центра окраски с бесфононными линиями 368 и 756 нм в кристалле нейтронно-облучённого лейкосапфира. - Иркутск : Изд-во ИГУ, 2021. - стр. 84.
2. Лазарева Н. Л. Мартынович Е. Ф. Енисейская фотоника - 2020 // Связь временных характеристик центров люминесценции, а также возбуждающего излучения, с пространственным распределением интенсивности люминесценции кристаллов. - Красноярск : Изд-во ИФ СО РАН, 2020. - стр. 30.
3. Мартынович Е. Ф. Лазарева Н. Л. Енисейская фотоника - 2020 // Создание центров люминесценции в прозрачных средах когерентными парами фемтосекундных лазерных импульсов. - Красноярск : Изд-во ИФ СО РАН, 2020. - стр. 8.
4. Лазарева Н.Л. Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф. Релаксация возбуждённых центров окраски в сапфире // Фундаментальные исследования. - 2015 г.. - 12 : Т. 2. - стр. 2585-2589.
5. Лазарева Н.Л. Спектрально-кинетические характеристики центров окраски в кристаллах нейтронно облучённого сапфира // Вопросы естествознания (выпуск, посвященный всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии – 2015»). - 2015 г.. - 6 : Т. 2. - стр. 48-49.
6. Лазарева Н.Л. Дресвянский В.П., Мартынович Е.Ф. Позиционирование дефектообразования в кристаллической среде когерентными парами фемтосекундных лазерных импульсов // XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 100-летию Иркутского государственного университета Тезисы лекций и докладов. - Иркутск : ИГУ, 2018 г.. - стр. 88-89.
7. Дресвянский В.П. Зилов С.А., Лазарева Н.Л., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф. XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 100-летию Иркутского государственного университета Тезисы лекций и докладов // Пространственно-периодическое распределение концентрации центров, образованных фемтосекундным лазерным излучением в одноосных кристаллах. - Иркутск : ИГУ, 2018. - стр. 57.
8. Мартынович Е.Ф. Дресвянский В.П., Лазарева Н.Л., Бухцоож О., Энхбат С., Кострюков П.В., Перминов Б.Е., Конященко А.В. XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 100-летию Иркутского государственного университета Тезисы лекций и докладов. // Анизотропия лазерного дефектообразования в кристаллических средах. - Иркутск : ИГУ, 2018. - стр. 101-102.

9. Кузнецов Ал.В. Лазарева Н.Л., Мартынович Е.Ф. XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, Тезисы лекций и докладов. // Программа для моделирования характеристик люминесценции анизотропных кристаллов . - Иркутск : ИГУ, 2016. - стр. 100.
10. Лазарева Н.Л. Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф. XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, Тезисы лекций и докладов. // Преобразование радиационных дефектов лейкосапфира в градиентном тепловом поле . - Иркутск : ИГУ, 2016. - стр. 107.
11. Лазарева Н.Л. Тезисы Международной Байкальской молодежной научной школы по фундаментальной физике и XIV Конференции молодых ученых "Взаимодействие полей и излучения с веществ // Радиационно-созданные квантовые системы как люминесцентный зонд для контроля состава материала . - Иркутск : -, 2015. - стр. 74-75.
12. Лазарева Н.Л. XII Курчатовская молодежная научная школа, сборник аннотаций // Оптическая спектроскопия центров окраски в кристаллах сапфира, облучённых быстрыми нейтронами . - Москва : -, 2014. - стр. 196.
13. Лазарева Н.Л. Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф. «XIV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике», тезисы лекций и докладов // Вероятности квантовых переходов в центрах окраски кристаллов сапфира, облучённых быстрыми нейтронами . - Иркутск : ИГУ, 2014. - стр. 82.
14. Лазарева Н.Л. Дресвянский В.П., Паперный В.Л., Милютин Е.В., Ракевич А.Л., Шипилова О.И., Мартынович Е.Ф. «XIV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике», тезисы лекций и докладов // Преобразование микроструктуры и радиационно-оптических свойств тонких плёнок фторида лития при отжиге. - Иркутск : ИГУ, 2014. - стр. 83-84.
15. Лазарева Н.Л. «Фотоника и оптические технологии», материалы молодёжной конкурсно-конференции // Пикосекундная динамика передачи возбуждения в центрах окраски кристаллов сапфира, облучённых быстрыми нейтронами. - Новосибирск : -, 2014. - стр. 15.
16. Lazareva N. L. Martynovich E. F. 7th International congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE-2020) // Spatial distribution of the luminescence intensity and center concentrations created by coherent pairs of femtosecond laser pulses. - Tomsk : [s.n.], 2020. - p. 458.
17. Dresvyansky V.P. Paperny V.L., Milutina E.V., Lazareva N.L., Rakevich A.L., Shipilova O.I., Martynovich E.F. Spectral characteristics of radiation defects in thin films of lithium fluoride // Известия высших учебных заведений. Физика.. - 2014. - 12-3 : Vol. 57. - pp. 28-31.
18. Lazareva N.L. Dresvyanskiy V.P., Rakevich A.L., Martynovich E.F. MODERN PROBLEMS OF LASER PHYSICS // Features of defect formation in crystalline anisotropic media under the influence of coherent pairs of femtosecond laser pulses. - Novosibirsk : Offset-TM, 2018. - p. 242.

19. Kuznetsov A.I., Lazareva N.L., Martynovich E.F. International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, 17th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, Book of Abstracts EFRE-2016 // Program modeling of the photoluminescence characteristics of radiation-induced defects in anisotropic crystalline media. - Tomsk : Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2016. - p. 393.
20. Lazareva N.L. Kuznetsov A.I., Martynovich E.F. International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, 17th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, Book of Abstracts EFRE-2016 // Determination of orientation of radiation induced quantum systems in anisotropic crystals by the spatial-modulation method. - Tomsk : Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2016. - p. 391.
21. Lazareva N.L. Kuznetsov A.I. 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, Book of Abstracts SPbOPEN-2016 // The energy levels, probabilities of transitions and orientation of quantum systems, created by neutron irradiation in the leucosapphire. - St Petersburg : Academic University Publishing, 2016. - p. 384.
22. Lazareva N.L. Dresvyanskiy V.P., Rakevich A.L., Paperny V.L., Shipilova O.I., Kolesnikov S.S., Astrahantsev N.V., Ivanov N.A., Martynovich E.F. V Russian-Chinese Workshop and school for Young Scientists on Laser Physics and Photonics: technical digest // Thermal conversion of nanostructured information carriers based on lithium fluoride. - Novosibirsk, 2015. - pp. 45-46.
23. Dresvyanskiy V.P. Paperny V.L., Lazareva N.L., Rakevich A.L., Shipilova O.I., Martynovich E.F. 16th International conference on radiation physics and chemistry of condensed matter // Spectral and temporal characteristics of radiation defects in thin films of lithium fluoride. - Tomsk, 2014. - Vol. 57. - pp. 28-31.
24. Lazareva N.L. Rakevich A.L., Martynovich E.F. MODERN PROBLEMS OF LASER PHYSICS // Laser fluorescence spectroscopy of radiation defects in sapphire crystals irradiated with fast neutrons. - Novosibirsk, 2013. - p. 223.
25. Martynovich E.F. Lazareva N.L. Proc. SPIE 11497, Ultrafast Nonlinear Imaging and Spectroscopy VIII // Nonlinear volumetric fluorescent photographic media. - 2020. - p. 114970P.
26. Lazareva N. L. Martynovich E. F. The theoretical substantiation of the spatial-modulation luminescent method for studying the orientations of quantum systems in crystals // Journal of Luminescence. - Amsterdam : Elsevier, 2021. - 118469 : Vol. 240. - pp. 1-9. - 0022-2313.
27. Martynovich E.F. Lazareva N.L., Zilov S.A. Creation of luminescent defects in crystals by coherent pairs of femtosecond laser pulses // Journal of Luminescence. - 2021. - Vol. 234.
28. Martynovich E. F. Dresvyanskiy V. P., Rakevich A. L., Lazareva N. L., Arsentieva M. A., Tyutrin A. A., Bukhtsozh O., Enkhbat S., Kostryukov P. V., Perminov B. E., Konyashchenko A. V. Creating of luminescent defects in crystalline media by a scanning laser beam // Applied Physics Letters. - College Park : American Institute of Physics, 2019. - 12 : Vol. 114. - p. 121901. - 0003-6951.

29. Лазарева Н.Л., Дресвянский В.П., Ракевич А.Л., Паперный В.Л., Шипилова О.И., Колесников С.С., Астраханцев Н.В., Иванов Н.А., Мартынович Е.Ф. Преобразование микроструктуры и люминесцентных характеристик плёнок LiF в процессе отжига // Физика твёрдого тела. - 2016 г.. - 9 : Т. 58. - стр. 1714–1718.
30. Lazareva N. L. Dresvyanskii V. P., Rakevich A. L., Papernyi V. L., Shipilova O. I., Kolesnikov S. S., Astrakhantsev N. V., Ivanov N. A., Martynovich E. F. Transformation of the microstructure and luminescence characteristics of LiF films during annealing // Physics of the Solid State. - September 17, 2016. - Vol. 58. - pp. 1772–1776.
31. Martynovich E. F. Ludina E. A., Lazareva N. L., Bryanskiy N. V., Rakevich A. L., Ermoshenko A. D. Luminescent properties of nanoparticles created by laser ablation of natural diamond single crystals // Luminescence and Laser Physics AIP Conf. Proc.: AIP Publishing, 2021. - 2392. - pp. 020006-1 – 020006-8.
32. Dresvyanskiy V. P. Paperny V. L., Enkhbat S., Lazareva N.L., Zilov S. A., Martynovich E. F. Synthesis and optical properties of lithium nanoparticles in wide-gap dielectrics // Luminescence and Laser Physics AIP Conf. Proc.: AIP Publishing, 2021. - Vol. 2392. - pp. 020003-1 – 020003-6..
33. Martynovich E.F. Dresvyansky V.P., Lazareva N.L., Mikhailova S.V., Konyashchenko A.V., Kostyukov P.V., Perminov B.E., Bagayev S.N. The memorizing luminescent crystalline materials based on color centers for investigation the highly nonlinear interaction of light and matter and for other applications // in Advanced Photonics 2017 (IPR, NOMA, Sensors, Networks, SPPCom, PS), OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2017), paper NoW2C.6. - 2017.
34. Мартынович Е.Ф. Лазарева Н.Л., Кузнецов Ал.В. СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИИ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ В КРИСТАЛЛАХ : RU 2658121 C1 : патент на изобретение. - РФ, 10. 05. 2017 г.. - заявитель и правообладатель ИЛФ СО РАН.
35. Кузнецов Ал. В. Лазарева Н.Л., Мартынович Е.Ф. «Фотолюм» : Свидетельство о государственной регистрации программы № 2016619420 : Программа для ЭВМ . - РФ, 18 август 2016 г.. - заявитель и правообладатель ИЛФ СО РАН.
36. Павлов П.В. Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. - Москва : Высш.шк., 2000. - стр. 494.
37. Лущик Ч.Б. Лущик АЛ. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах . - Москва : Наука, 1989. - стр. 263.
38. Рокосей В.А. Упорядочение радиационных точечных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах: Автореф. дис. ... канд физ.-мат. наук: 01.04.07. - Хабаровск : Дальневост. гос ун-т путей сообщения, 2007.
39. Клиндер М.И. Лущик Ч.Б., Машовец Т.В., Холодарь Г.А., Шейнкман М.К., Эланго М.А. Создание дефектов в твёрдых телах при распаде электронных возбуждений. - Москва : Наука, 1985.

40. Калинов В.С. Оптические свойства ионных кристаллов с радиационными и примесными центрами окраски: дисс. ... доктор физ.-мат. наук: 01.04.05 - оптика. - Минск : [б.н.], 2012.
41. Antal J.J. Goland A.N. Study of reactor-irradiated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Physical Review . - Maryland : The American Physical Society, 1958. - 1 : Vol. 112. - pp. 101 - 113. - 0031-9007.
42. Arnold George W. Compton P.W. Dale Threshold energy for lattice displacement in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Physical Review. - Maryland : The American Physical Society, 1960. - 2 : Vol. 4. - pp. 66-63. - 0031-9007.
43. Buneh J.M. Clinard P.M. Damage of single crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by 14 MeV neutrons // J. Amer. Ceramic Soc.. - 1974. - 6 : Vol. 57. - pp. 279-280.
44. Levy P.W. Color Centers and Radiation-Induced Defects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev.. - August 15, 1961. - Vol. 123. - p. 1226.
45. Pells G.P. Philips D.C. Radiation damage of  $\alpha$ -aluminum oxide in the HVEM. I. Temperature dependence of displacement threefold // J. Nucl. Mater. . - 1979. - 2 : Vol. 80. - pp. 207-214.
46. Мартынович Е.Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах . - Иркутск : Издательство Иркутского университета, 2004.
47. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах . - Москва : Мир, 1978. - стр. 359.
48. Milman I.I. Kortov V.S., Nikiforov S.V. An interactive process in the mechanism of the thermally stimulated luminescence of anion-defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals // Radiat. Meas.. - 1998. - 3-4 : Vol. 29. - pp. 401-410.
49. Bartz J.A. Sykora G.J., Bräuer-Krisch E., Akselrod M.S. Imaging and dosimetry of synchrotron microbeam with aluminum oxide fluorescent detectors // Radiation Measurements / ed. Ian K. Bailiff Adrie J.J. Bos. - [s.l.] : Elsevier, 2011. - 12 : Vol. 46. - pp. 1936-1939. - 1350-4487.
50. Sykora G. J. Akselrod, M. S. Novel fluorescent nuclear track detector technology for mixed neutron-gamma fields // Radiation Measurements. - 2010. - 3-6 : Vol. 45. - pp. 594-598 .
51. Akselrod M.S. Aluminum oxide material for optical data storage: № 6,846,434. - US, January 25, 2005.
52. Martynovich E.F. Baryshnikov V.I., Grigorov V.A. Lasing in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> color centers at room-temperature in the visible // Opt. Commun.. - 1985. - Vol. 53. - pp. 257-258.
53. Martynovich E.F. Tokarev A.G., Grigorov V.A. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> color center lasing in near infrared at 300 K // Opt. Commun.. - 1985. - Vol. 53. - pp. 254-256.
54. Мартынович Е. Ф. Григоров В. А., Токарев А. Г., Зилов С. А. Новые центры окраски в монокристаллах LiF и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и лазерные элементы на их основе// Оптика лазеров. Те. докл.. - 1984.

55. Мартынович Е. Ф. Григоров В. А., Токарев А. Г., Зилов С. А. Новые центры окраски в монокристаллах LiF и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и элементы перестраиваемых лазеров на их основе // Перестраиваемые по частоте лазеры. - Новосибирск : ИТФ СО РАН, 1984 г.. - стр. 105-108.
56. Welch L. S. Hughes A. E., Pells G. P. Polarised luminescence in neutron- and proton-irradiated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Physics C: Solid State Physics. - Great Britain : [s.n.], 1980. - Vol. 13. - pp. 1805-1816.
57. Bruce D. Evans A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: their relation to radiation-induced electrical degradation // Journal of Nuclear Materials. - 1995. - Vol. 219. - pp. 202-223.
58. Сюрдо А.И. Радиационно-оптические и эмиссионные свойства широкозонных аниондефектных оксидов с пониженной симметрией, автореф. дисс. ... доктор физ.-мат. наук. - Екатеринбург, 2007.
59. Rahman Z. M. S. Wei L., Yang T., Xu Q., Atoke K. Anomalous temperature dependence of near-infrared photoluminescence band in neutron-irradiated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Status Solidi A. - March 26, 2014. - 7 : Vol. 211. - pp. 1535-1538.
60. Мартынович Е. Ф. Григоров В. А., Токарев А. Г., Зилов С. А., Назаров В. М. Люминесценция центров окраски в кристаллах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения / ред. Д. Галанин М.. - Новосибирск : изд-во «Наука» Сибирское отделение, 1985 г.. - стр. 132-136.
61. Спрингис М.Е. Спектрально-поляризационное исследование красной люминесценции центров окраски кристаллов лейкосапфира // Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах / ред. И.В.Тале Отв. ред.. - Рига : ЛГУ, 1985 г.. - стр. 124-135.
62. Никифоров С. В. Процессы переноса зарядов и люминесценция анион-дефектных оксидов с глубокими ловушками: диссертация ... доктора Физико-математических наук: 01.04.07. - Екатеринбург : Уральский федеральный университет, 2016.
63. Вайнштейн И.А. Кортков В.С. Температурное поведение полосы 6.05 eV в спектрах оптического поглощения кислород-дефицитного корунда // Физика твердого тела. - Санкт-Петербург : Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 2000 г.. - 7 : Т. 42. - стр. 1223-1229.
64. Kortov V.S. Milman I.I., Kirpa V.I., Lesz Ja. Thermal Quenching of TL in Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dosimetric Crystals // Radiation Protection Dosimetry. - June 1, 1996. - 1-4 : Vol. 65. - pp. 255-258.
65. Lee K.H. Crawford J.H. Additive coloration of sapphire // Appl. Phys. Lett.. - College Park : American Institute of Physics, June 7, 1978. - 4 : Vol. 33. - pp. 273-275. - 0003-6951.
66. Mitchell E.W.J. Rigden J.D., Townsend P.D. The anisotropy of optical absorption induced in sapphire by neutron and electron irradiation // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics . - April 27, 1960. - 58 : Vol. 5. - pp. 1013-1027.

67. Akselrod M.S. Kortov V.S., Kravetsky D.J., Gotlib V.I. Highly Sensitive Thermoluminescent Anion-Defective Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C Single Crystal Detectors // Radiation Protection Dosimetry. - Oxford : Oxford University Press, July 1, 1990. - 1 : Vol. 32. - pp. 15–20. - 0144-8420.
68. Lee K.H. Crawford J.H. Electron centers in single-crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev. B. - April 1977. - 8 : Vol. 15. - pp. 4065-4070.
69. Evans B.D. Stapelbroek M. Optical properties of the F<sup>+</sup> center in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev. B / ed. Molenkamp Laurens W.. - College Park : American Physical Society, December 15, 1978. - 12 : Vol. 18. - pp. 7089-7098.
70. Кортков В.С. Мильман И.И., Слесарев А.И. Конверсия F<sup>-</sup> F<sup>+</sup>-центров в кристаллах анион-дефектного корунда // Письма в ЖТФ. - Екатеринбург, 12 октября 1999 г.. - 19 : Т. 25. - стр. 66-70.
71. Weinstein I.A. Pelenyov V.E., Kortov V.S. The Effect of Thermally Stimulated Photoconversion of Oxygen Centres on the Sensitivity of TLD-500 Dosimetric Crystals // Radiation Protection Dosimetry. - July 1, 2002. - 1-4 : Vol. 100. - pp. 159–162.
72. Кортков В.С. Мильман И.И., Никифоров С.В., Пеленев В.Е. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия // Физика твёрдого тела. - Санкт-Петербург : Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 2003 г.. - 7 : Т. 45. - стр. 1202-1208 . - 0367-3294.
73. Weinstein I.A. Pelenyov V.E. F<sup>-</sup> ⇒ F<sup>+</sup>-CENTERS transformations in mechanisms of sensitization of TLD-500 // Radiation Measurements. - 2004. - 4-6 : Vol. 38. - pp. 421-425.
74. Draeger B.G. Summers G.P. Defects in unirradiated α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Phys. Rev. B. - January 15, 1979. - 2 : Vol. 19. - pp. 1172-1177.
75. McKeever S.W.S. Akselrod M.S., Colyott L.E., Agersnap Larsen N., Polf J.C., Whitley V. Characterisation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Use in Thermally and Optically Stimulated Luminescence Dosimetry // Radiation Protection Dosimetry. - August 1, 1999. - 1-4 : Vol. 84. - pp. 163–166.
76. Lee K.H. Crawford J.H. Luminescence of the F center in sapphire // Phys. Rev. B. - March 15, 1979. - 6 : Vol. 19. - pp. 3217-3221.
77. Валбис Я.А. Спрингис М.Е. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 1. Аддитивно окрашенные кристаллы // Изв. АН Латв.ССР. Сер физ. и техн. Наук. - 1977 г.. - 5. - стр. 51-57.
78. Аксельрод М.С. Кортков В.С., Мильман И.И. Рекомбинационные процессы в легированном анионнодефектном корунде // Укр. физ. журнал. - 1983 г.. - 28. - стр. 1053.
79. Pogatshnic G.L. Chen Y., Evans B.D. A Model of Lattice Defects in Sapphire // IEEE Transactions on Nuclear Science. - December 1987. - 6 : Vols. NS-34. - pp. 1709-1712.

80. Чумак В.В. Коллоидные частицы и центры окраски в облучённых нейтронами кристаллах лейкосапфира: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. - Иркутск : Ирк. гос ун-т, 2003.
81. Бронштейн И.Н. Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУЗов / ред. литературы Главная редакция физикко-математической. - Москва : "Наука", 1981.
82. Mott N. F. On the Absorption of Light by Crystals // Proc. R. Soc. Lond. A. - 1938. - Vol. 167. - pp. 384-391.
83. Göppert-Mayer M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen // Annalen Der Physik. - 1931. - 3 : Vol. 401. - pp. 273-294.
84. Pantell R.H. Puthoff H.E. Fundamentals of Quantum Electronics. - New York : Wiley, 1969. - p. 360.
85. Феофилов П.П. // Доклады Академии наук СССР. - 1947 : [б.н.]. - Т. 55. - стр. 407.
86. Feofilov P.P. The Physical Basis of Polarized Emission . - New York : Consultants Bureau, 1961. - p. 274.
87. Вавилов С. И. Собрание сочинений . - [б.м.] : АН СССР, 1940. - Т. 2 : стр. 433.
88. Букке Е.Е. Григорьев Н.Н., Фок М.В. Применение метода поляризационных диаграмм для исследования одноосных кристаллов // Центры люминесценции в кристаллах / ред. Туницкая В.Ф.. - [б.м.] : Наука, 1974. - Т. 79.
89. Спрингис М.Е. Применение метода поляризационных отношений для исследования точечных дефектов в кристаллах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Известия АН Латв. ССР. Серия физ. и тех. наук. - 1980 г.. - Т. 4. - стр. 38-46.
90. Зилов С.А. Поляризованная люминесценция центров окраски в диэлектрических кристаллах: дис. д.ф.-м.н.: 01.04.07. - Иркутск : ИГУ, 2007.
91. Martynovich E.F. Self-induced structures in anisotropic crystals // JETP Letters. - [s.l.] : Pleiades Publishing ltd, 1989. - 12 : Vol. 49. - pp. 752-755.
92. Мартынович Е.Ф. Преобразование центров окраски и пространственно-периодические модуляционные явления в диэлектрических лазерных кристаллах. Дисс. докт.физ.-мат. наук. - Иркутск : ИГУ, 1991. - стр. 380.
93. Старченко А.А. Пространственная модуляция интенсивности фотолюминесценции анизотропных кристаллов, возбуждаемой фемтосекундным излучением : автореферат дис. ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07. - Иркутск : ИГУ, 2006
94. Martynovitch E.F. Petite G., Dresvianski V.P., Starchenko A.A. Spatially periodic structures, under femtosecond pulsed excitation of crystals // Appl. Phys. Lett.. - College Park : American Institute of Physics, 2004. - Vol. 84. - p. 4550.

95. Islam R. Chen G., Ramesh P., Suh J., Fuchigami N., Lee D., Littau K.A., Weiner K., Collins R.T., Saraswat K.C. Investigation of the changes in electronic properties of nickel oxide (NiOx) due to UV/ozone treatment // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* - Washington : American Chemical Society, 2017. - 20 : Vol. 9. - pp. 17201-17207.
96. Chekalin S. Kompanets V., Dormidonov A., Kandidov V. Femtosecond filament self-reconstruction after an air gap in fused silica // *Laser Phys. Lett.* - 2020. - Vol. 17. - p. 085401.
97. Mastellone M. Bellucci A., Girolami M., Montekali R.M., Orlando S., Polini R., Serpente V., Sani E., Valentini V., Vincenti M.A., Trucchi D.M. Enhanced selective solar absorption of surface nanotextured semi-insulating 6H-SiC // *Opt. Mater.* - Amsterdam : Elsevier, 2020. - Vol. 107. - p. 109967.
98. Martynovich E.F. Dresviansky V.P., Kuznetsov A.V., Kuzakov A.S., Popov A.A., Alekseev S.V., Losev V.F., Ratakhin A.N., Bagayev S.N. Simulation of filamentation of single femtosecond laser pulses in LiF // *Laser Physics.* - Tomsk : Institute of Physics Publishing, July 2014. - 7 : Vol. 24. - Conference Paper. - 1054660X.
99. Fujiwara H. Sasaki K. Amplified spontaneous emission from a surface-modified GaN film fabricated under pulsed intense UV laser irradiation // *Appl. Phys. Lett.* - College Park : American Institute of Physics, 2018. - 17 : Vol. 113. - p. 171606. - 0003-6951.
100. Wang S. Wei C., Feng Y., Cao Y., Wang H., Cheng W., Xie C., Tsukamoto A., Kirilyuk A., Rasing T., Kimel A.V., Li X. All-optical helicity-dependent magnetic switching by first-order azimuthally polarized vortex beams // *Appl. Phys. Lett.* - [s.l.] : American Institute of Physics, 2018. - 17 : Vol. 113. - p. 171108. - 0003-6951.
101. Lattery D.M. Zhu J., Zhang D., Wang J.P., Crowell P.A., Wang X. Quantitative analysis and optimization of magnetization precession initiated by ultrafast optical pulses // *Appl. Phys. Lett.* - College Park : American Institute of Physics, 2018. - 16 : Vol. 113. - p. 162405. - 0003-6951.
102. Matheny M.H. Enhanced photon-phonon coupling via dimerization in onedimensional optomechanical crystals // *Appl. Phys. Lett.* - College Park : American Institute of Physics, 2018. - 25 : Vol. 112. - p. 253104.
103. Gattass R.R. Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials // *Nat. Photon.* - Tokyo : Nature Publishing Group, 2008. - 4 : Vol. 2. - pp. 219-225. - 1749-4885.
104. Zhang J. Cerkauskaite A., Drevinskas R., Patel A., Beresna M., Kazansky P.G. PROCEEDINGS OF SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING // Eternal 5D data storage by ultrafast laser writing in glass. - [s.l.] : SPIE, 2016. - p. 97360U.
105. Drevinskas R. Kazansky P.G. High-performance Geometric Phase Elements in Silica Glass // *APL Photonics* / ed. Eggleton Ben. - College Park : American Institute of Physics, 2017. - 066104 : Vol. 2. - 2378-0967.

106. Lee E. Petit Y., Brasselet E., Cardinal T., Park S.-H., Canioni L. Sub-diffractionlimited fluorescent patterns by tightly focusing polarized femtosecond vortex beams in a silver-containing glass // *Optic Express*. - Washington : The Optical Society, 2017. - 9 : Vol. 25. - p. 10565. - 1094-4087 (print) 1094-4087 (web).
107. Martynovich E.F. Kuznetsov A.V., Kirpichnikov A.V., Pestryakov E.V., Bagayev S.N. Formation of luminescent emitters by intense laser radiation in transparent media // *Quantum Electronics*. - London : Institute of Physics and Turpion, 2013. - 5 : Vol. 43. - p. 463. - 1063-7818 (print) 1468-4799 (web).
108. Martynovich E.F. Chernova E.O., Dresvyansky V.P., Bugrov A.E., Kostryukov P.V., Konyashchenko A.V. Laser recording of color voxels in lithium fluoride // *Optic Laser. Technol.* . - 2020 г..
109. Мартынович Е.Ф. Фемтосекундная динамика изменения состояния поляризации света и возбуждение люминесценции анизотропных центров в кристаллах // Труды школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления». - Иркутск : Изд-во Иркутского государственного университета, 1997 г.. - стр. 215-226.
110. Мартынович Е. Ф. Фотовыжигание периодических структур в анизотропных кристаллах // Письма в ЖТФ. - 1989 г.. - 11 : Т. 15. - стр. 60–64.
111. Мартынович Е.Ф. Карнаухов Е.Н., Ружников Л.И., Николаева В.П. Устройство для генерации сдвинутых световых импульсов : № 1811304. - СССР, 1989 г..
112. Дресвянский В.П. Дефектообразование при фемтосекундном лазерном возбуждении и свойства индуцированных центров окраски в диэлектрических кристаллах: диссертация ... доктора физикоматематических наук : 01.04.07. - Иркутск : ИГУ, 2021. - стр. 168-213.
113. Temnov V.V. Sokolowski-Tinten K., Zhou P., El-Khamhawy A., Von Der Linde D. Multiphoton ionization in dielectrics: comparison of circular and linear polarization // *Phys. Rev. Lett.* - College Park : American Physical Society, 2006. - 23 : Vol. 97. - p. 237403. - 0031-9007 (print) 1079-7114 (web).
114. Popov V.S. Tunnel and multiphoton ionization of atoms and ions in a strong laser field (Keldysh theory) // *Phys. Usp.* - [s.l.] : IOP Publishing, 2004. - 9 : Vol. 47. - pp. 855–885.
115. Zheltikov A.M. Keldysh photoionization theory: through the barriers // *Phys. Usp.* - [s.l.] : Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 2017. - 11 : Vol. 187. - pp. 1169–1204.
116. Keldysh L.V. Multiphoton ionization by a very short pulse // *Physics-Uspekhi*. - Bristol : IOP Publishing , 2017. - Vol. 60. - pp. 1187–1193.
117. Blonskyi I. Kadan V., Shynkarenko Y., Yarusevych O., Korenyuk P., Puzikov V., Grin' L. Periodic femtosecond filamentation in birefringent media // *Appl. Phys. B Laser Optic.* - Berlin/Heidelberg : Springer Science+Business Media, 2015. - 4 : Vol. 120. - 0946-2171 (print) 1432-0649 (web).
118. Chekalin S.V. Kompanets V.O., Dormidonov A.E., Kandidov V.P. Light bullet dynamics in uniform dielectrics // *Phys. Usp.* - 2019. - 3 : Vol. 62. - pp. 282–288.

119. Basiev T.T. Mirov S.B. Room Temperature Tunable Color Center Lasers . - Switzerland : Harwood Academic Publishers, 1994. - Vol. 1.
120. Horowitz Y.S. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry . - Boca Raton : FL: CRC Press, 1984. - Vol. 1.
121. Непомнящих А. И. Раджабов Е. А., Егранов А. В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF . - Новосибирск : Наука : Сиб. отд-ние, 1984.
122. Oster L. Horowitz Y.S., Horowitz A. Future Studies of the Stability of LiF:Mg,Cu,P (GR-200) at Maximum Readout Temperature Between 240°C and 280°C. - [s.l.] : Radiat.Prot.Dosim., 1996. - Vol. 65. - pp. 159-162.
123. Брюквина Л. И. Кузнецов А. В., Мартынович Е. Ф. Оптический носитель информации : RU 136225 U1 : Патент на полезную модель. - Россия, 2013 г..
124. Кузнецов А. В. Брюквина Л. И., Мартынович Е. Ф. Носитель трёхмерного изображения : RU 135964 U1 : Патент на полезную модель. - Россия, 7 Мая 2013 г..
125. Bonfigli F. Almagia S., Cedola A., Franzini I., Lagomarsino S., Pelliccia D., Montereali R.M. Visible emitting color centers in lithium fluoride for X-ray imaging applications // Radiation Measurements. - Amsterdam : Elsevier, 2010. - 3 : Vol. 45. - pp. 599-601. - 1350-4487.
126. Kurobori T. Miyamoto Y., Maruyama Y., Yamamoto T., Sasaki T. A comparative study of optical and radiative characteristics of X-ray-induced luminescent defects in Ag-doped glass and LiF thin films and their applications in 2-D imaging // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. - [s.l.] : Elsevier, May 1, 2014. - Vol. 326. - pp. 76-80.
127. Montereali R.M. Baldacchini G., Martelli S., Scavarda Do Carmo L.C. // Thin Solid Films. - 1991. - Vol. 75. - p. 196.
128. Kumar M. Khan S.A., Pandey R.K., Rajput P., Singh F., Avasthi D.K., Pandey A.C. Damage creation in Lithium Fluoride thin films induced by swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - August 1, 2014. - Vol. 332. - pp. 134-137.
129. Дресвянский В.П. Ракевич А.Л., Малов С.Н., Шалаев А.А., Мартынович Е.Ф. Центры окраски в наноструктурных плёнках на основе фторида лития // Известия высших учебных заведений. Физика. - Томск : Национальный исследовательский Томский государственный университет, 17 Июля 2013 г.. - 2-2 : Т. 56. - 0021-3411.
130. Kim H. King A.H. Grain growth and texture development in lithium fluoride thin films // Journal of Materials Research. - [s.l.] : Materials Research Society, February 2008. - 2 : Vol. 23. - pp. 452-462.
131. [http://www.menzel.de/files/objekttraeger\\\_uk\\\_0715\\\_0209.pdf](http://www.menzel.de/files/objekttraeger\_uk\_0715\_0209.pdf) [Online].

## Список иллюстративного материала

Рис. 1.1. Трёхуровневая энергетическая схема центра окраски [60].....	25
Рис. 1.2 Спектр оптического поглощения исследуемого образца сапфира.....	27
Рис. 1.3 Спектры люминесценции кристалла сапфира при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 375 нм (а) и 640 нм (b) при различных температурах. На вставке – трёхуровневая энергетическая схема; температурные зависимости интенсивностей спектральных полос люминесценции для условий возбуждения и регистрации, указанных на рисунках (с, d, e).....	29
Рис. 1.4 Экспериментальные данные о кинетике люминесценции в полосе с максимумом 830 нм в полулогарифмических координатах при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения (лазер 640 нм) для различных температур кристалла в диапазоне 80-420 К...31	31
Рис. 1.5 Экспериментальные данные о кинетике люминесценции в полосе 390-405 нм в полулогарифмических координатах при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (лазер 375 нм) для различных температур кристалла в диапазоне 78-180 К...32	32
Рис. 1.6 Экспериментальные данные о кинетике люминесценции в полосе 390-405 нм в полулогарифмических координатах при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (лазер 375 нм) для различных температур кристалла в диапазоне 200-300 К.33	33
Рис. 1.7 Экспериментальные данные о кинетике люминесценции в полосе 390-405 нм в полулогарифмических координатах при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (лазер 375 нм) для различных температур кристалла в диапазоне 320-420 К.34	34
Рис. 1.8 Форма возбуждающего импульса излучения с длиной волны 375 нм (а), кинетика разгорания и затухания люминесценции в полосах 380 нм (b) и 830 нм (с) при возбуждении на 375 нм. T=300К.....	36
Рис. 1.9 Схемы энергетических уровней и квантовых переходов изучаемого центра окраски в кристаллах сапфира, облучённых быстрыми нейтронами: .....	37
Рис. 1.10 Упрощённая схема для описания люминесценции, возбуждаемой в переходе 1→2.....	38
Рис. 1.11 Нарастание интенсивности люминесценции во время действия возбуждающего импульса.....	39
Рис. 1.12 Затухание интенсивности люминесценции во время действия возбуждающего импульса.....	40
Рис. 1.13 Упрощённая схема для расчёта временной зависимости населённости уровня 3 .....	41
Рис. 1.14 Температурная зависимость постоянной времени затухания в переходе 3→1 ...42	42
Рис. 1.15 Упрощённая физическая модель для расчёта кинетики длинноволновой полосы люминесценции (830 нм) центра окраски при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения (360 нм).....	43
Рис. 1.16 Теоретические кривые разгорания и затухания люминесценции в различных переходах.....	45
Рис. 1.17 Схема эксперимента: 1 – образец; 2 – направление оптической оси кристалла; 3 – полированная поверхность среза, через которую производится регистрация	

интенсивности люминесценции с её пространственным разрешением; 4 – торец кристалла, через который производится возбуждение люминесценции; 5 – лазер с линейно поляризованным возбуждающим излучением с длиной волны 660 нм; 6 – устройство для вращения лазера; 7 – микроскоп; 8 – светофильтр; 9 – персональный компьютер, 10 – направление электрического вектора $E$ лазерного луча; угол $\beta_E$ между оптической осью 2 и вектором $E$ , можно изменять путем вращения лазера с помощью поворотного устройства 6 .....	48
Рис. 1.18 Явление пространственной модуляции интенсивности люминесценции анизотропного кристалла. Показаны изображения люминесцирующих каналов при различных ориентациях электрического вектора возбуждающего лазерного излучения относительно оптической оси кристалла (0, 45, 90 и 135 градусов, соответственно).....	49
Рис. 1.19 Обозначения углов, определяющих ориентации одного из возможных индуцированных дипольных моментов переходов $\mu_i$ , направления регистрации люминесценции $R$ , а также электрического вектора $E$ .....	51
Рис. 1.20 Ориентации осциллирующих дипольных моментов переходов, индуцированных возбуждающим излучением в кристалле тригональной сингонии.....	52
Рис. 1.21 Схема эксперимента, с помощью которого реализуется второй (основной) вариант метода определения ориентации квантовых систем, где 1 – исследуемый цилиндрический образец, 2 – источник возбуждающего лазерного излучения, 3 – оптический микроскоп, 4 – спектральный фильтр, 5, 6 – цилиндрические плоско-вогнутые линзы, 7 – компьютер.....	55
Рис. 1.22 Направления проекций трех векторов дипольных моментов на плоскости $XY$ (и, соответственно, на торце исследуемого цилиндрического образца) .....	57
Рис. 1.23 Зависимость глубины модуляции интенсивности люминесценции от угла $\eta_\mu$ при различных ориентациях $\beta_\mu$ для кристалла тригональной сингонии.....	57
Рис. 1.24 Семейство зависимостей глубины пространственной модуляции от ориентации электрического вектора $E$ при разных значениях углов $\beta_\mu$ .....	60
Рис. 1.25 Градуированный график, выражающий зависимость угла ориентации дипольных моментов переходов $\beta_\mu$ относительно оптической оси от углов $\beta_E$ , соответствующих положениям максимумов кривых на Рис. 1.24, т.е. $\beta_{E_{max}}$ .....	60
Рис. 2. 1 Взаимные ориентации векторов поля и характерных направлений кристалла при фемтосекундном облучении – формировании центров окраски в кристалле (слева), и при возбуждении люминесценции индуцированных центров окраски после облучения (справа) .....	66
Рис. 2. 2 Изменение состояния поляризации непрерывного (1) и фемтосекундного (2, 3) лазерного излучения при распространении в кристалле [110] .....	66
Рис. 2. 3 Схема эксперимента, позволяющая позиционировать суммарное воздействие двух импульсов в различных точках внутри кристалла .....	69
Рис. 2. 4 Люминесцирующий канал, индуцированный филаментами в кристалле $MgF_2$ . Возбуждение диодным лазером с длиной волны 440 нм. Сфотографировано с помощью микроскопа Olympus IX71 .....	71
Рис. 2. 5 Спектр фотолюминесценции центров окраски, созданных лазерным излучением .....	72

Рис. 2. 6 Пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции центров окраски в шпурах, индуцированных филаментами в одном эксперименте на разной глубине кристалла. Вверху - сканирование трека в начальной части канала филаментации; внизу - в середине канала). В центре - развертка продольного распределения интенсивности фотолюминесценции для верхнего шпура. Измерено на микроскопе MicroTime 200 .....	73
Рис. 2. 7 Сопоставление высоты и ширины барьеров для туннелирования при линейной поляризации (слева) и при циркулярной поляризации для случая многофотонного перехода с туннелированием.....	74
Рис. 2. 8 Вверху - фотография облученного канала в люминесцентном излучении (возбуждение 440 нм) после облучения когерентной парой сдвинутых импульсов. Внизу – увеличенный фрагмент изображения канала в области пересечения импульсов. Микроскоп Olympus IX71 .....	78
Рис. 2. 9 Пространственная модуляция интенсивности люминесценции единичного трека (следа) в центральной части канала, где пересекались компоненты когерентной пары импульсов, распространяющиеся с разными скоростями по одной и той же траектории. Микроскоп MicroTime 200 .....	78
Рис. 3. 1 Фотографии поверхности плёнок фторида лития, отожжённых при различных температурах на воздухе.....	84
Рис. 3. 2 Топография поверхности плёнок фторида лития, отожжённых на воздухе при различных температурах. 1 – 600, 2 – 500, 3 – 400 °С, 4 – не отожжён; а – 20x20 мкм, b – 10x10 мкм .....	85
Рис. 3. 3 Спектры люминесценции тонких плёнок фторида лития, отожжённых при разных температурах на воздухе. а – до воздействия ионизирующим излучением, b – после воздействия рентгеновским излучением.....	86
Рис. 3. 4 а - рентгенограмма не отожжённого образца, b – образца, отожжённого при температуре 600 °С.....	89