

# Создание люминесцентных эмиттеров интенсивным лазерным излучением в прозрачных средах

Е.Ф.Мартынович, А.В.Кузнецов, А.В.Кирпичников, Е.В.Пестряков, С.Н.Багаев

*Экспериментально исследовано образование люминесцирующих центров окраски в кристалле LiF под действием фемтосекундных импульсов первой гармоники титан-сапфирового лазера. Эксперименты проведены при низко- и высокоапертурной фокусировках излучения. Исследовалось воздействие на кристаллы как единичных импульсов, так и многоимпульсных последовательностей. Обнаружено каналирование лазерного излучения в волноводах, индуцированных филаментами первых импульсов. Подтвержден многофотонный механизм межзонного поглощения. Определены оптимальные условия лазерного воздействия для создания люминесцентных эмиттеров в кристалле LiF.*

**Ключевые слова:** центры окраски, LiF, фемтосекундный лазер, филамент.

## 1. Введение

Создание люминесцентных областей (эмиттеров) в объеме прозрачных материалов с помощью лазерного излучения исследуется в последнее время достаточно активно, т. к. в перспективе они могут быть использованы при разработке новых методов хранения цифровой и визуальной информации. Работы в данной области проводятся с различными материалами. Коллективом авторов [1] использовалось цинк-фосфатное стекло, в котором фоточувствительность к лазерному излучению обеспечивалась добавкой традиционных для фотохимии соединений серебра. Лазерное структурирование в работе [2] было основано на преобразовании двух типов люминесцирующих центров окраски в кристаллах сапфира – фоточувствительными центрами, взаимодействующими с лазерным излучением, здесь были центры окраски, концентрация которых не может быть значительной. То же относится и к работе [3], где использовалось стекло с добавкой лишь малой доли (0.5%) фторида самария.

На основе наших [4–6] и других [7, 8] исследований мы пришли к выводу о перспективности изучения иных сред, а именно кристаллических материалов, допускающих создание люминесцирующих центров окраски под действием фемтосекундных лазерных импульсов. К таким материалам относятся, например, щелочно-галоидные кристаллы. В настоящей работе мы выбрали в качестве экспериментальной среды фторид лития (LiF). Как показали исследования, подобные среды имеют достаточную фоточувствительность, что позволяет, в отличие от большинства других материалов, требующих воздействия большо-

го числа импульсов такой же энергии, регистрировать результат воздействия даже единичного фемтосекундного импульса. Кроме того, разрешающая способность сред с собственной (обеспечиваемой каждой молекулой среды) фоточувствительностью существенно выше разрешающей способности сред с фоточувствительностью, обеспечиваемой примесными молекулами, содержание которых обычно меньше 1%. Значительно более высокая нелинейность фоточувствительности наших сред, чем у использованных в цитированных работах, обеспечивает меньший размер эмиттеров, индуцируемых лазерным излучением, что дает возможность формирования наноразмерных эмиттеров (наноэмиттеров).

Кроме того, создание в LiF центров окраски под действием фемтосекундных лазерных импульсов позволяет исследовать пространственную картину их филаментации. Особый интерес представляет изучение филаментации единичных импульсов и сопоставление ее с филаментацией под действием многоимпульсной последовательности, т. к. в большинстве работ с другими материалами, как правило, используют последний вариант.

## 2. Эксперимент и его обсуждение

Исследования проводились в двух режимах облучения вещества фемтосекундными импульсами титан-сапфирового лазера FemtoPower Compact PRO (0.8 мДж, 30 фс, 800 нм, 0–1000 Гц). В первом из них (режим низкоапертурной фокусировки лазерного излучения) изучались общие закономерности создания люминесцирующих центров окраски при высоконелинейном взаимодействии света с кристаллами. Во втором режиме (высокоапертурная фокусировка) исследовалось образование люминесцентных эмиттеров и их свойства.

В режиме низкоапертурной фокусировки использовалась линза с фокусным расстоянием 30 см. Кристалл устанавливался таким образом, чтобы геометрический фокус линзы находился внутри него и на входной поверхности не образовывался плазменный факел. Облучение проводилось различным числом импульсов – от одного до сотен тысяч. Пространственное распределение наве-

Е.Ф.Мартынович, А.В.Кузнецов. Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Россия, 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 130а; e-mail: femto@bk.ru, rubin@ilph.irk.ru

А.В.Кирпичников, Е.В.Пестряков, С.Н.Багаев. Институт лазерной физики СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3; e-mail: kirp@laser.nsc.ru, pefvic@laser.nsc.ru, bagayev@laser.nsc.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2012 г., после доработки – 9 марта 2013 г.

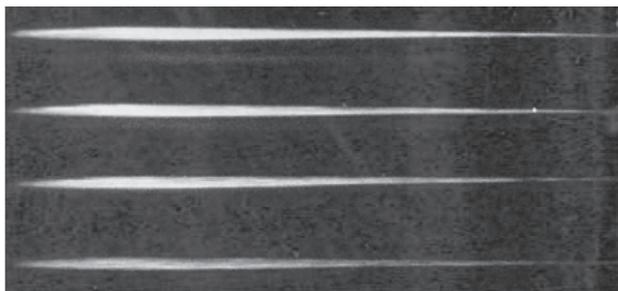


Рис.1. Форма люминесцирующих каналов, индуцированных лазерным излучением в кристалле (распространение слева направо). Длина волны возбуждающего фотолюминесценцию излучения при отображении канала 470 нм, длина образца 20 мм.

денных в кристалле фемтосекундным лазерным излучением центров люминесценции (центров окраски), кинетика и спектры их свечения исследовались с помощью обычного микроскопа, а также конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200, работающего в режиме время-коррелированного счета фотонов.

На рис. 1 представлена форма люминесцирующих каналов, наведенных излучением, сфокусированным линзой в объем образца. Такую же форму имеет канал, если кристалл установлен за геометрическим фокусом линзы. Начальная (неокрашенная) зона соответствует области самофокусировки лазерного излучения с увеличивающейся интенсивностью. Когда она становится достаточной для эффективного взаимодействия света и вещества, происходит образование центров окраски. Длина неокрашенной зоны определяется пиковой мощностью лазерных импульсов и нелинейным показателем преломления LiF, а также видом неоднородностей в исходном профиле пучка, приводящих к множественной филаментации. Пиковая мощность импульсов в данном эксперименте на три порядка превышает критическую мощность самофокусировки для LiF, составляющую около 8.8 МВт [9].

Каналы с более высоким пространственным разрешением (рис.2 и 3) состоят из совокупности отдельных тонких шпуров (следов), наведенных филаментами лазерного излучения при его множественной филаментации в ходе самофокусировки. Приведенные данные показывают, что в свежем кристалле после облучения единичным импульсом шпур, наведенный филаментами, является тонким и коротким. Это значит, что и сами филаменты были тонкими и короткими. Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением количества лазерных импульсов число шпуров существенно не увеличивается, однако они

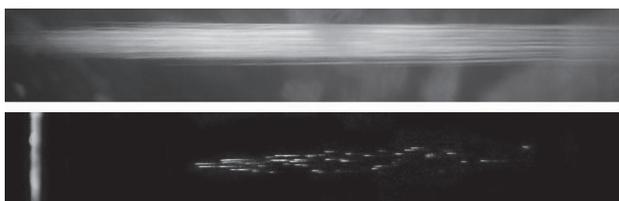


Рис.2. Продольная структура индуцированного канала при увеличении. Вверху – после 10000 импульсов облучения, внизу – после единичного импульса (диаметр шпуров 1.3–2 мкм, длина ~30 мкм). Шпур растет в направлении распространения излучения. Из-за удлинения канала его изображение на верхней фотографии смещено влево. Вертикальная линия на нижней фотографии – входная поверхность образца. Измерения выполнены с помощью люминесцентного микроскопа Olympus IX 71.

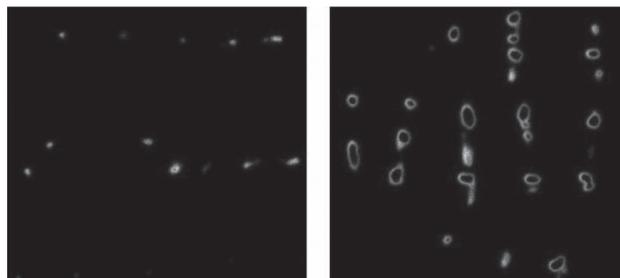


Рис.3. Поперечная структура индуцированного канала. Слева – после 25 импульсов облучения, справа – для аналогичного образца после 1000 импульсов. Средний размер диаметра шпуров справа ~5 мкм. Измерения выполнены с помощью микроскопа MicroTime 200.

разрастаются в длину (в направлении распространения лазерного излучения) и в толщину. Мы связываем эти явления с эффектом каналирования лазерного излучения шпурами, созданными первыми импульсами.

Индукцированные шпур, как показали спектрально-кинетические исследования, состоят из совокупности долгоживущих электронных  $F^-$ ,  $F_2^-$ ,  $F_3^+$ - центров окраски и дополнительных к ним центров дырочно-интерстициального типа. Связанное с этими центрами изменение показателя преломления в шпурах обеспечивает волноводный характер каналирования фемтосекундного лазерного излучения, что определяет удлинение и утолщение шпуров за счет образования дополнительных центров на пути прохождения филаментов. Похожий эффект обсуждался в работе [10], где производилось облучение фоточувствительного полимера сериями из большого числа фемтосекундных лазерных импульсов. В [10] наблюдалось образование протяженных треков, объясняемое авторами перманентной модификацией показателя преломления полимера при кумуляции действия последовательных импульсов. Однако в этой статье не приведено экспериментальных свидетельств увеличения длины треков с накоплением числа импульсов, не представлены изображения входной поверхности образца, а также начала и конца треков, позволяющие видеть область самофокусировки.

Рассмотрим результаты экспериментов по облучению LiF во втором режиме – режиме высокоапертурной фокусировки единичных фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера (800 нм). Сочетание большой числовой апертуры и достаточно малой энергии фемтосекундных импульсов делает возможным формирование центров окраски в небольшой области вокруг геометрического фокуса без самофокусировки и филаментации. Наибольший практический интерес в LiF представляют  $F_2^-$  и  $F_3^+$ -центры окраски, имеющие высокий выход люминесценции в видимой спектральной области.

Лазерные импульсы фокусировались в кристалл объективом микроскопа Olympus Plan N 40 $\times$  с числовой апертурой 0.65 через полированную поверхность кристалла. Энергия единичных импульсов на выходе лазера в этой серии экспериментов составляла 0.55 мДж. Для формирования эмиттеров такая энергия слишком велика, что приводит к разрушениям в области фокуса линзы в кристалле, в том числе к образованию трещин. Для снижения энергии импульсов до приемлемого уровня использовались два дифракционных ослабителя. Первый ослабитель имел коэффициент пропускания  $T_1 = 0.11$ . Коэффициент пропускания второго ослабителя  $T_2$  поочередно устанавливался равным 0.022, 0.078, 0.11, 0.18, 0.22, 0.32, 0.430,

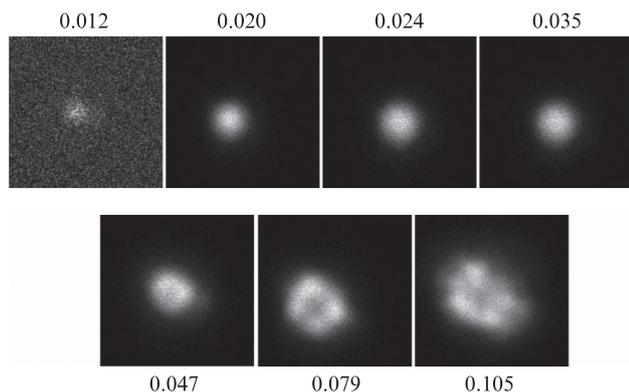


Рис.4. Изменение формы поперечного сечения индуцированных эмиттеров при росте энергии импульсов лазерного излучения (у фотографий указаны коэффициенты пропускания пары ослабителей  $T$ ). Изображения получены при возбуждении на длине волны  $\lambda_{ex} = 470$  нм.

0.720 и 0.95. Таким образом, совместный коэффициент пропускания двух ослабителей  $T = T_1 T_2$  варьировался в интервале 0.0024–0.1. При этом объектив пропускал лишь около половины энергии подаваемого на него излучения, что было обусловлено относительно малым диаметром его апертуры по сравнению с диаметром пучка лазера. Работа в получаемом интервале энергий лазерных импульсов позволила изучить воздействие импульсов на кристалл в диапазоне «отсутствие каких-либо регистрируемых следов воздействия–разрушение материала». Частота следования лазерных импульсов составляла 10 Гц. Для получения следов воздействия единичных импульсов кристалл перемещался перпендикулярно оси пучка при помощи электропривода со скоростью 0.125 мм/с. Для каждого из девяти значений коэффициента пропускания  $T$  получена серия из 80 эмиттеров, расположенных вдоль прямой линии в кристалле.

Полученные эмиттеры (рис.4) исследовались при помощи лазерного конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime 200. Для возбуждения люминесценции  $F_2$ - и  $F_3^+$ -центров окраски в эмиттерах использовалось лазерное излучение с длиной волны 470 нм. Возбуждение люминесценции и ее регистрация производились через тот же объектив Olympus Plan N 40 $\times$ , что и формирование эмиттеров. Минимальная энергия фемтосекундного импульса, при которой обнаружены центры окраски, составляла около 3 мкДж (коэффициент пропускания обоих ослабителей 0.11). Следов импульсов с меньшими энергиями не наблюдалось. Установлено, что импульсы с энергией около 5 мкДж (при коэффициентах пропускания 0.11 и 0.18) создают эмиттеры с интенсивностью люминесценции  $F_2$ -центров окраски на три порядка большей, чем импульсы с более низкой энергией. Отношение энергий импульсов (и соответственно их интенсивностей) составляет здесь около 1.6. Следовательно, интенсивность люминесценции эмиттера пропорциональна 14-й–16-й степени интенсивности фемтосекундных лазерных импульсов. Уточнение результата требует проведения эксперимента с большим варьированием энергии импульсов.

Поскольку концентрация  $F_2$ -центров окраски квадратично связана с концентрацией F-центров [11], концентрация последних должна быть пропорциональна 7-й–8-й степени интенсивности фемтосекундного импульса. В то же время концентрация F-центров пропорциональна концентрации электронно-дырочных пар и экситонов, фор-

мируемых лазерным импульсом. Таким образом, мы считаем, что получили экспериментальное подтверждение реализации предполагавшегося ранее высоконелинейного многофотонного собственного поглощения фемтосекундных лазерных импульсов электронной подсистемой кристалла LiF. Такое поглощение может быть обусловлено либо межзонными переходами с образованием электронно-дырочных пар, либо возбуждением экситонов. Ширина запрещенной зоны LiF по данным разных источников составляет 11.8 [9], 13.6 или 14.2 эВ [12], а энергия создания экситонов – 12.9 эВ [12]. Указанные значения приблизительно в восемь раз превышают энергию квантов используемого нами лазерного излучения (1.55 эВ).

При энергиях фемтосекундных импульсов от 7 мкДж и выше в области фокуса объектива наблюдается образование трещин в кристалле, тем больших, чем больше энергия соответствующего импульса. При этом интегральная интенсивность люминесценции эмиттеров (в пределах погрешности эксперимента) прямо пропорциональна энергии сформировавших их импульсов. Данный факт не противоречит сделанному выше выводу о высокой степени нелинейности генерации экситонов и электронно-дырочных пар, но указывает на необходимость учета дополнительных каналов расхода энергии, поглощенной электронной подсистемой кристалла, которые уменьшают долю энергии, идущей на образование центров окраски.

Поперечный размер эмиттеров увеличивается с ростом энергии сформировавших их лазерных импульсов. На рис.5 приведено сканированное люминесцентное изображение поперечного сечения эмиттера, сформированного в LiF фемтосекундным лазерным импульсом с энергией 5 мкДж. Наблюдаемая ширина поперечного профиля на половине высоты составляет около 700 нм.

Размер эмиттера меньше диаметра перетяжки фокуса лазерного излучения вследствие нелинейности фоточувствительности среды (диаметр перетяжки вычисляется по известной формуле  $d = 1.22\lambda/NA$ ). Следовательно, для  $\lambda = 800$  нм и  $NA = 0.65$  имеем  $d = 1.5$  мкм. Согласно расчету, при 14-й–16-й степени нелинейности образования  $F_2$ -центров окраски относительно интенсивности лазерного излучения ширина эмиттера по сравнению с диаметром перетяжки в фокусе объектива должна уменьшиться в 3.7–4 раза (поперечный профиль перетяжки считаем гауссовым). Отсюда расчетная ширина эмиттера равна 370–400 нм (для использованного объектива), что меньше разрешающей способности примененного нами объектива. Использование для фокусировки фемтосекундного лазер-

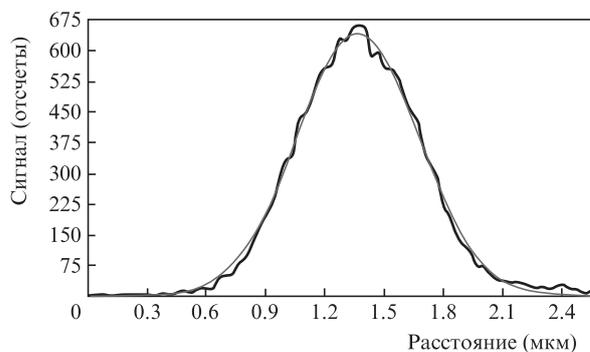


Рис.5. Измеренный поперечный профиль интенсивности люминесценции эмиттера (толстая линия) и подгоночная гауссова кривая. Данные получены при помощи конфокального микроскопа,  $\lambda_{ex} = 470$  нм.

ного излучения объективов с более высокой числовой апертурой позволит значительно снизить размер наноэмиттеров и минимальную энергию формирующих их импульсов.

### 3. Выводы

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы.

При филаментации фемтосекундного лазерного излучения в LiF в случае низкоапертурной фокусировки излучения с увеличением числа лазерных импульсов происходит увеличение длины шпуров (следов филаментов), а следовательно, и длины самих филаментов. Число филаментов при этом растет несущественно. Эти явления связаны с каналированием лазерного излучения шпурами, созданными первыми импульсами. Связанное с образованием центров окраски изменение показателя преломления в шпурах приводит к волноводному распространению в них лазерного излучения. Данный результат может быть обобщен и на другие материалы и должен учитываться при сопоставлении теоретических моделей филаментации с экспериментальными данными при большом числе импульсов.

Экспериментально подтверждено наличие ранее предполагавшегося высоконелинейного многофотонного межзонного поглощения электронной системой LiF фемтосекундных лазерных импульсов. Полученная в эксперименте степень нелинейности равна семи-восьми. Данный результат может быть уточнен в последующих работах.

Экспериментально установлено, что размер эмиттеров значительно меньше диаметра перетяжки фокуса формирующего их фемтосекундного лазерного излучения. Это обусловлено высокой нелинейностью фоточувствительности материала LiF.

При использовании объектива с числовой апертурой 0.65 оптимальная энергия фемтосекундного лазерного импульса для формирования эмиттера в LiF составляет 3–5 мкДж. При больших энергиях происходит разрушение материала, при меньших – центры окраски практически не образуются.

Дополнительные (по отношению к образованию центров окраски) каналы расхода энергии фемтосекундного

лазерного импульса, поглощенной электронной подсистемой кристалла, существенно снижают эффективность образования центров окраски. Экспериментально наблюдалась взаимосвязь между появлением трещин в кристалле и переходом к линейной зависимости прироста концентрации центров окраски с ростом энергии фемтосекундных импульсов.

Авторы признательны Е.А.Хазанову за обсуждение результатов работы. Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Сверхсильные световые поля и их приложения», а также программы фундаментальных исследований СО РАН № П.8.1 «Современные проблемы физики сверхсильных световых полей, спектроскопии сверхвысокого разрешения. Стандарты частоты, прецизионные оптические измерения, проблемы квантовой и атомной оптики» (проект № 6).

1. Bellec M., Royon A., Bourhis K., Choi J., Bousquet B., Treguer M., Cardinal T., Videau J.-J., Richardson M., Canioni L. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 15584 (2010).
2. Akselrod M.S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 3902 (2007).
3. Miura K., Qiu J.R., Fujiwara S., Sakaguchi S., Hirao K. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2263 (2002).
4. Мартынович Е.Ф., Кирпичников А.В., Трунов В.И., Мерзляков М.А., Петров В.В., Глазунов Д.С., Григорова А.А., Старченко А.А., Пестряков Е.В. *Матер. X Междунар. школы-семинара* (Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2007, с. 228–235).
5. Мартынович Е.Ф., Глазунов Д.С., Григорова А.А., Старченко А.А., Кирпичников А.В., Трунов В.И., Мерзляков М.А., Петров В.В., Пестряков Е.В. *Оптика и спектроскопия*, **105**, 380 (2008).
6. Мартынович Е.Ф., Балюнов Д.В., Кузнецов А.В., Кирпичников А.В., Трунов В.И., Пестряков Е.В., Багаев С.Н. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **52** (12/3), 198 (2009).
7. Courrol L.C., Samad R.E., Gomes L., Ranieri I.M., Baldochi S.L., Freitas A.Z., Morato S.P., Vиейr N.D. *Laser Phys.*, **16**, 331 (2006).
8. Kurobori T., Obayashi Y., Suzuki K., Hirose Y., Sakai T., Aoshima Sh. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 685 (2008).
9. Brodeur A., Chin S.L. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 637 (1999).
10. Korytin A.I., Bityurin N.M., Alexandrov A.P., Babina N.A., Smirnova L.A., Sergeev A.M. *Opt. Memory Neural Networks*, **7**, 11 (1998).
11. Abu-Hassen L.H., Townsend P.D. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, 99 (1986).
12. Мартынович Е.Ф. *Центры окраски в лазерных кристаллах* (Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2004).