

Высокочувствительные нелинейные люминесцентные керамические материалы для объемных и многослойных оптических носителей информации

Е.Ф.Мартынович, В.П.Дресвянский, А.П.Войтович, С.Н.Багаев

Экспериментально исследовано взаимодействие оптических керамик на основе широкозонных кристаллических соединений с фемтосекундным лазерным излучением ближней ИК области спектра. Изучалось образование центров люминесценции в керамиках LiF и MgF₂ под действием единичных импульсов лазерного излучения. Были использованы два режима взаимодействия. В режиме низкоапертурной фокусировки лазерного излучения (800 нм, 30 фс, 0.3 мДж) в образцах наблюдалась множественная самофокусировка и филаментация. Центры люминесценции создавались в тонких каналах там, где распространялись световые филаменты. Средняя эффективная длина самофокусировки составляла ~100 мкм; с этой длины начиналось образование люминесцирующих центров, которое заканчивалось примерно на 380 мкм. Люминесцирующий след, индуцированный единичным лазерным филаментом (штур), имел длину ~30 мкм и диаметр 1.3 мкм. Второй режим взаимодействия излучения с образцом был реализован при использовании высокоапертурной фокусировки с одновременным уменьшением энергии лазерных импульсов. При этом в образце формировались единичные пикеты с диаметром меньше дифракционного оптического предела. Центрами люминесценции, создаваемыми лазерным излучением, были агрегатные центры окраски. Механизм их создания включал высоконелинейную генерацию электронно-дырочных пар в области формирования филаментов, их рекомбинацию с образованием анионных экситонов, распад экситонов на френкелевские дефекты по механизму Луцика–Витола–Херша–Пули, их перезарядку, миграцию и агрегацию.

Ключевые слова: керамика, люминесценция, фемтосекундный импульс, филаментация, самофокусировка, центры окраски, информационный пикет.

1. Введение

Одним из направлений развития объемных оптических носителей информации являются флуоресцентные технологии, в рамках которых при записи лазерный луч создает в носителе новые люминесцирующие квантовые системы. Это позволяет при считывании информации использовать хорошо разработанные люминесцентные методы регистрации, обеспечивающие предельно высокую чувствительность. Известно, что с помощью современных методов регистрации можно по наблюдению люминесценции уверенно исследовать свойства даже единичных квантовых систем [1]. Одним из примеров реализации флуоресцентной технологии является фотоиндуцированное преобразование лазерным излучением при записи информации ионов Sm³⁺ в ионы Sm²⁺ в образцах фторидных стекол, содержащих 0.5 мол. % SmF₃ [2]. Для считывания информации в этой работе использовался фотолюминесцентный сигнал от ионов Sm²⁺. В ряде работ в качестве носителя информации применялись цинк-фосфатные стекла с примесью Ag₂O₃ (4 мол. %), а записывающее фем-

тосекундное лазерное излучение вызывало преобразование одиночных ионов Ag⁺ в кластеры из нескольких атомов серебра в различных зарядовых состояниях Ag_m^{x+} [3, 4]. Кроме стекол, в качестве материала оптических носителей используются и монокристаллы. Например, в [5] применялись монокристаллы сапфира, в которых рабочими квантовыми системами были центры окраски. При записи информации происходила двухфотонная ионизация исходных центров окраски с образованием других центров окраски в результате захвата освободившихся электронов.

Одним из недостатков всех перечисленных выше методов является ограниченное пространственное разрешение оптической среды, поскольку концентрация исходных квантовых систем, поглощающих записывающее лазерное излучение, ограничена единицами или долями процента. Кроме того, желательно иметь более высокую степень нелинейности взаимодействия записывающего излучения с материалом оптического носителя, что позволит уменьшить размер информационных пикетов за счет нелинейного обострения. Это достигается применением в качестве основы оптического носителя широкозонных монокристаллов, например кристаллов LiF, которые при взаимодействии с фемтосекундным лазерным излучением ближней ИК области спектра показывают высокую нелинейность [6]. В этих средах записывающее лазерное излучение поглощается не изолированными квантовыми системами, как в описанном выше случае, а самой кристаллической основой оптического носителя, т.е. все 100% молекул вещества способны поглощать записывающее лазерное излучение, что обеспечивает предельно высокое пространственное разрешение фоточувствительной сре-

Е.Ф.Мартынович, В.П.Дресвянский. Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Россия, 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 130а; e-mail: femto@bk.ru, nadvp@list.ru

А.П.Войтович. Институт физики им. Б.И.Степанова НАНБ, Белоруссия, 220072 Минск, просп. Независимости, 68; e-mail: voitovich@imaph.bas-net.by; avoitovich@gmail.com

С.Н.Багаев. Институт лазерной физики СО РАН, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3; e-mail: bagayev@laser.nsc.ru

Поступила в редакцию 25 ноября 2013 г., после доработки – 22 февраля 2015 г.

ды. Люминесцирующие центры окраски, возникающие в среде при высоконелинейном взаимодействии с фемтосекундным лазерным излучением, позволяют реализовать оптические носители для записи информации как в виде изображений, так и в цифровых форматах [7, 8].

Недостатком данных монокристаллических оптических носителей информации являются их не вполне удовлетворительные механические свойства. Тонкие диски из таких монокристаллов могут ломаться по плоскостям спайности. Кроме того, технология их производства, включающая выращивание монокристаллов, механическую обработку при изготовлении заготовок оптических дисков и их полировку, является довольно дорогостоящей и плохо автоматизируемой. Поэтому были предложены флуоресцентные носители информации на основе оптических керамик, в которых лазерным излучением можно создавать центры люминесценции [9, 10]. Известно, что оптические керамики обладают более высокой прочностью и они более технологичны.

В настоящей работе исследуются оптические керамики на основе фторидов лития и магния. Это самые широкозонные кристаллические соединения. Процессы дефектообразования в керамике полезно рассматривать в сопоставлении с аналогичными процессами, протекающими в монокристаллах того же состава. Механизмы создания центров окраски и возбуждения их фотолюминесценции в кристаллах LiF интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами рассмотрены в работах [11, 12]. В этих работах впервые показано, что необходимым условием образования центров окраски под действием излучения титан-сапфирового лазера (~ 800 нм, ~ 0.5 мДж) в режиме низкоапертурной фокусировки (фокусировка с малой угловой апертурой) является самофокусировка и последующая филаментация лазерного излучения, сопровождаемая резким ростом его интенсивности, что обеспечивает протекание высоконелинейных процессов поглощения лазерного излучения.

Механизмы образования центров окраски в нанокерамике на основе щелочно-галогидных кристаллов мало изучены по сравнению с аналогичными механизмами в монокристаллических средах. Особенно это относится к процессам дефектообразования под действием фемтосекундных лазерных импульсов в режиме их филаментации, что в настоящей работе делается, по-видимому, впервые.

2. Эксперимент

Экспериментальная установка для облучения керамик LiF и MgF₂ фемтосекундными лазерными импульсами включала титан-сапфировый лазер, генерирующий импульсы длительностью 30 фс с энергией менее 0.3 мДж (максимум спектра излучения лазера соответствует длине волны 800 нм). Схемы облучения приведены на рис. 1. В экспериментах были использованы два режима взаимодействия света с образцом. Первый режим соответствовал условиям низкоапертурной фокусировки, когда импульсы возбуждающего излучения лазера фокусировались с помощью длинофокусной линзы с фокусным расстоянием 30 см (рис. 1, а). Во втором режиме взаимодействия использовалась высокоапертурная фокусировка короткофокусным объективом ($20\times$) с одновременным уменьшением энергии лазерных импульсов (рис. 1, б).

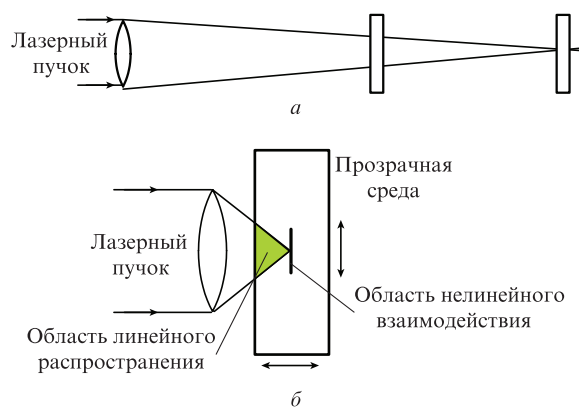


Рис. 1. Схемы экспериментов по облучению керамик LiF и MgF₂ фемтосекундными лазерными импульсами в режиме низкоапертурной (а) и высокоапертурной (б) фокусировки.

Образец керамики мог перемещаться вдоль и поперек оси лазерного пучка. Движение в поперечном направлении давало возможность пространственно разделить в образце воздействие единичных импульсов лазерного излучения. Перемещение кристалла вдоль оси пучка в схеме на рис. 1, а позволяло изменять интенсивность лазерного излучения в образце, а в схеме на рис. 1, б – выбирать слой внутри кристалла для воздействия сфокусированным излучением.

Исследования топологии дефектообразования и фотолюминесценции облученных лазерным излучением образцов проводились с использованием высокочувствительного сканирующего конфокального люминесцентного микроскопа с пикосекундным временным разрешением MicroTime 200 (PicoQuant GmbH) с пространственно-селективным времякоррелированным счетом одиночных фотонов. Микроскоп позволяет регистрировать продольные и поперечные пространственные распределения концентраций дефектов, создаваемых лазерным излучением, и строить изображения микрообъектов внутри облученного объема среды в люминесцентном излучении при шаге сканирования 10 нм с селекцией изображений по времени затухания свечения. Спектры фотолюминесценции при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 450 нм для LiF, 405 и 450 нм для MgF₂ регистрировались спектрометром Ocean Optics QE65000.

3. Результаты и их обсуждение

Исследования с помощью микроскопа показывают, что в образцах керамик при воздействии фемтосекундного излучения эффективно создаются люминесцирующие дефекты (центры окраски). Эти дефекты распределяются по нитеобразным каналам, сформированным в областях расположения филаментов лазерного излучения, образующихся в результате множественной самофокусировки.

Результаты исследований поперечного пространственного распределения концентраций люминесцирующих дефектов представлены на рис. 2. На рис. 2, а показаны флуоресцентные томограммы поперечных сечений шпуров (следов в виде нитей) из центров окраски, образовавшихся в оптической керамике фторида лития в условиях низкоапертурной внешней фокусировки при воздействии одиночного фемтосекундного лазерного импульса.

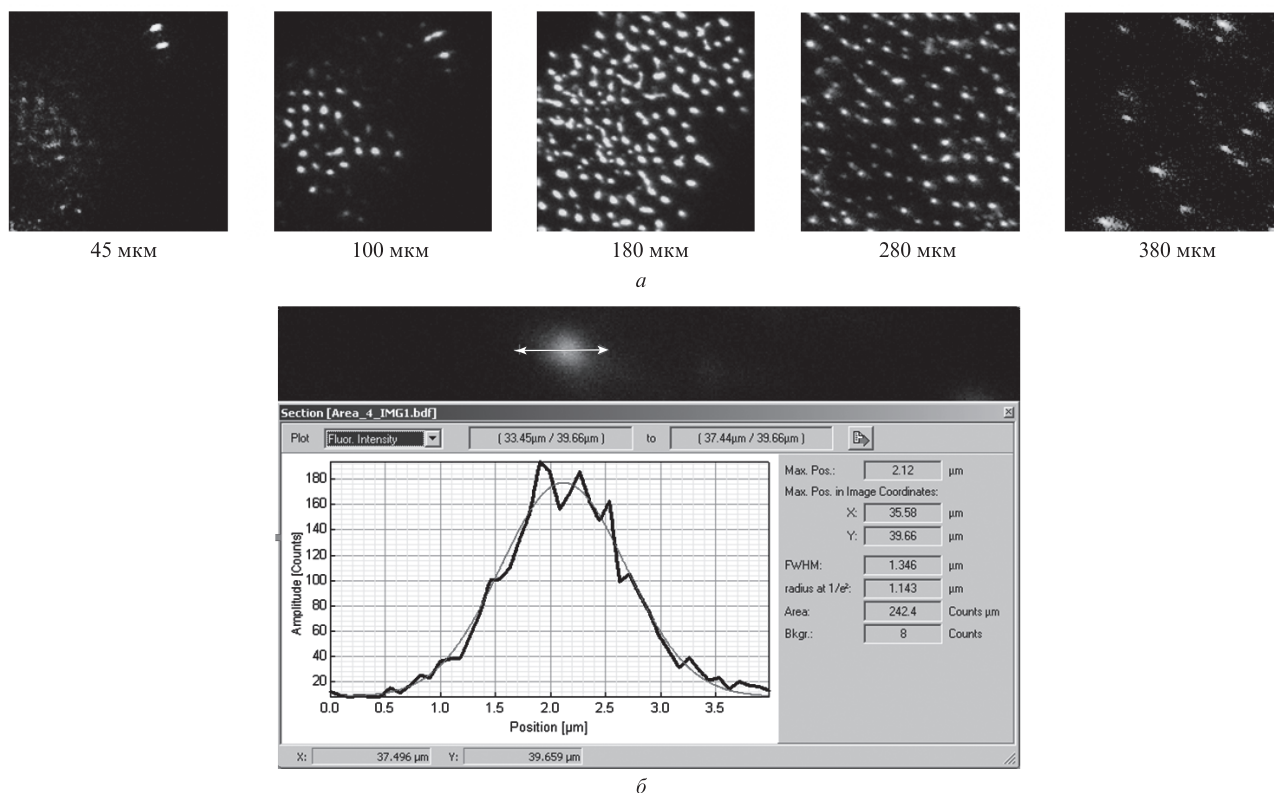


Рис.2. Поперечное пространственное распределение люминесцирующих дефектов (микроскоп MicroTime 200): *a* – флуоресцентные томограммы поперечных сечений шпуров на различной глубине от поверхности исследуемого образца (поле сканирования 80×80 мкм; *б* – распределение интенсивности люминесценции в сечении одного шпура (диаметр 1.3 мкм).

Диаметр лазерного пучка на поверхности образца составлял ~ 150 мкм. На рисунке указаны глубины расположения соответствующих сечений от поверхности образца. На рис.2,*б* приведена функция распределения интенсивности люминесценции в сечении одного шпура, индуцированного единичным лазерным филаментом от одиночного импульса.

Из представленных результатов видно, что в режиме низкоапертурной фокусировки в исследуемых образцах керамик происходит множественная самофокусировка и филаментация лазерного излучения. Центры люминесценции создаются в тонких каналах там, где распространялись световые филаменты. Люминесцирующий канал, индуцированный единичным лазерным филаментом, имеет диаметр 1.3 мкм, а его длина составляет ~ 30 мкм. Образование люминесцирующих центров начиналось на глубине ~ 45 мкм и заканчивалось на глубине ~ 380 мкм от входной поверхности. Из представленных данных следует, что средняя эффективная длина самофокусировки составляет ~ 100 мкм.

Обращает на себя внимание высокая плотность филаментов, образовавшихся в результате действия одиночного фемтосекундного лазерного импульса, по сравнению с их плотностью в монокристаллах [11]. Известно, что расположение филаментов при множественной самофокусировке определяется наличием неоднородностей либо в исходном лазерном пучке, либо в среде. Исследуемые нами образцы керамики имели более высокое светорассеяние, чем монокристаллы, что свидетельствовало о наличии оптических неоднородностей в образце. Следовательно, более высокая степень неоднородности исследуемых образцов керамики по сравнению с монокристаллами является причиной более высокой плотности филаментов

фемтосекундного лазерного импульса в оптической керамике. Можно полагать, что в керамике более высокого качества шпуры будут распределены в образце глубже, а их плотность будет меньше.

На рис.3 представлены результаты исследований спектрально-кинетических характеристик люминесцирующих дефектов, образовавшихся в оптической керамике фторида лития в условиях низкоапертурной внешней фокусировки при воздействии одиночного фемтосекундного лазерного импульса. Спектр фотолюминесценции, возбуждаемой лазерным излучением с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм, для образцов фторидно-литиевой керамики после воздействия фемтосекундного лазерного излучения приведен на рис. 3,*а*; кинетика фотолюминесценции центров, наведенных фемтосекундным лазерным излучением, – на рис.3,*б*.

Анализ представленных результатов показывает, что при возбуждении люминесценции лазерным излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм (М-полоса поглощения) в спектре люминесценции облученных фемтосекундными лазерными импульсами образцов фторидно-литиевой керамики наблюдаются две характерные для радиационно окрашенных монокристаллов фторида лития полосы свечения: F_2^- -центров с максимумом на длине волны $\lambda = 680$ нм и F_3^+ -центров с максимумом на $\lambda = 540$ нм. Полученные значения постоянных времени затухания люминесценции 14.5 (F_2^- -центры) и 6.8 нс (F_3^+ -центры) (рис.3,*б*) также близки к характерным значениям времен затухания люминесценции F_2^- - и F_3^+ -центров в монокристалле – 16 и 8 нс соответственно [13].

Спектры люминесценции облученных фемтосекундными лазерными импульсами образцов фторидно-магниево-литиевой керамики при возбуждении лазерным излучением

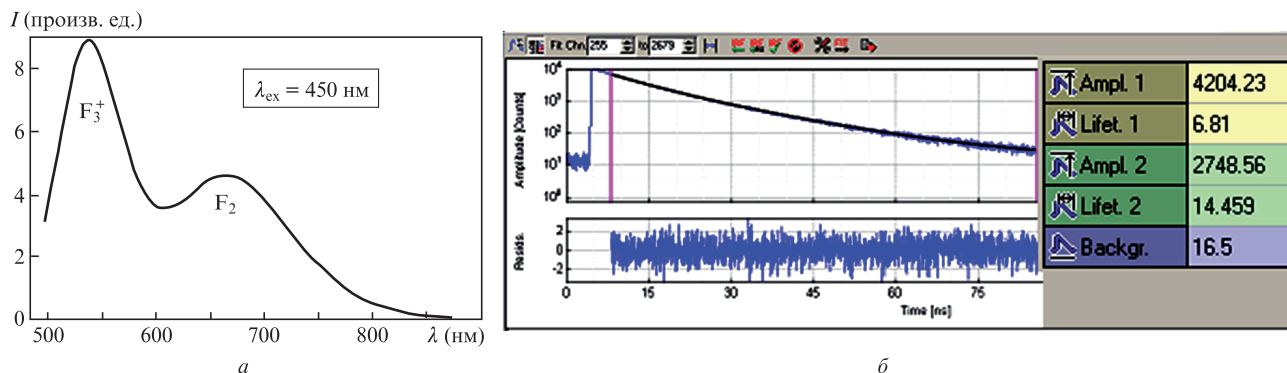


Рис.3. Спектрально-кинетические характеристики люминесцирующих дефектов: *a* – спектры люминесценции облученных фемтосекундными лазерными импульсами образцов фторидно-литиевой керамики; *b* – кинетическая кривая затухания люминесценции (справа указаны значения постоянных времени затухания и интенсивностей двух временных компонент люминесценции, полученные методами программного анализа кинетики свечения).

с длиной волны 405 нм и наблюдении через светофильтр, пропускающий излучение с $\lambda > 430$ нм, а также при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 450 нм и наблюдении через светофильтр, пропускающий излучение с $\lambda > 500$ нм, представлены на рис.4, *a* и *b* соответственно. Видно, что в спектрах люминесценции облученных образцов фторидно-магниевого керамики имеются две полосы свечения F_2 -центров с максимумами на $\lambda = 420$ и 560 нм, характерные для радиационно окрашенных монокристаллов фторида лития [14, 15]. Наблюдаемые на рисунке узкие спектральные линии на $\lambda = 405$ и 450 нм обусловлены прошедшим через светофильтр возбуждающим лазерным излучением.

Представленные результаты однозначно указывают на то, что под действием фемтосекундного лазерного излучения ближней ИК области спектра в оптических керамиках на основе широкозонных кристаллических соединений LiF и MgF₂ эффективно создаются центры окраски, характерные для радиационно окрашенных монокристаллов. Известно, что первым этапом в формировании центров окраски является создание электронно-

дырочных пар, а энергия, необходимая для этого, должна быть больше ширины запрещенной зоны, которая для фторида лития составляет 13–14 эВ. Энергия фотона излучения фемтосекундного титан-сапфирового лазера с $\lambda = 800$ нм примерно равна 1.5 эВ. Следовательно, образование центров окраски в исследуемых керамиках происходит вследствие многофотонного поглощения электронной подсистемой вещества энергии лазерного излучения с образованием электронно-дырочных пар в результате самофокусировки и филаментации возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения. Такой механизм был подтвержден исследованиями, выполненными на монокристаллах фторида лития [6]. Далее, как и в монокристаллах, в результате электронно-дырочных рекомбинаций образуются анионные экситоны, которые быстро распадаются на анионные френкелевские дефекты по механизму Лущика–Витола–Херша–Пули [16]. Затем в итоге переходных процессов происходит их перезарядка, миграция и агрегация с образованием стабильных агрегатных центров окраски, способных фотолюминесцировать с высоким выходом [12, 17].

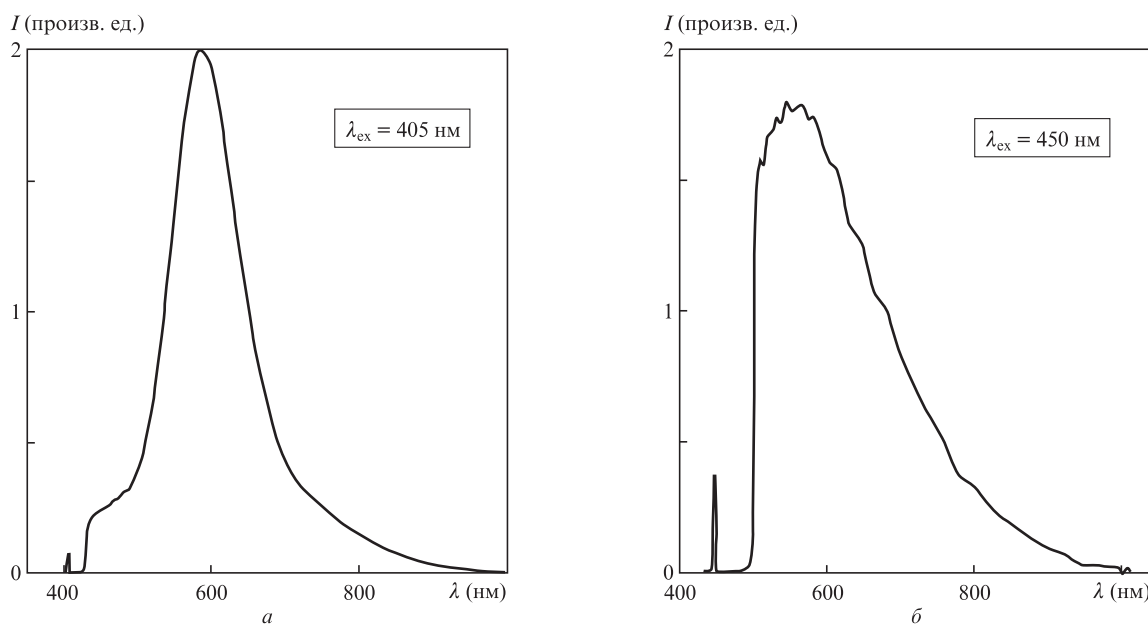


Рис.4. Спектры люминесценции облученных фемтосекундными лазерными импульсами образцов фторидно-магниевого керамики при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{ex} = 405$ нм и наблюдении через светофильтр, пропускающий излучение с $\lambda > 430$ нм (*a*), и при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{ex} = 450$ нм и наблюдении через светофильтр с $\lambda > 500$ нм (*b*).

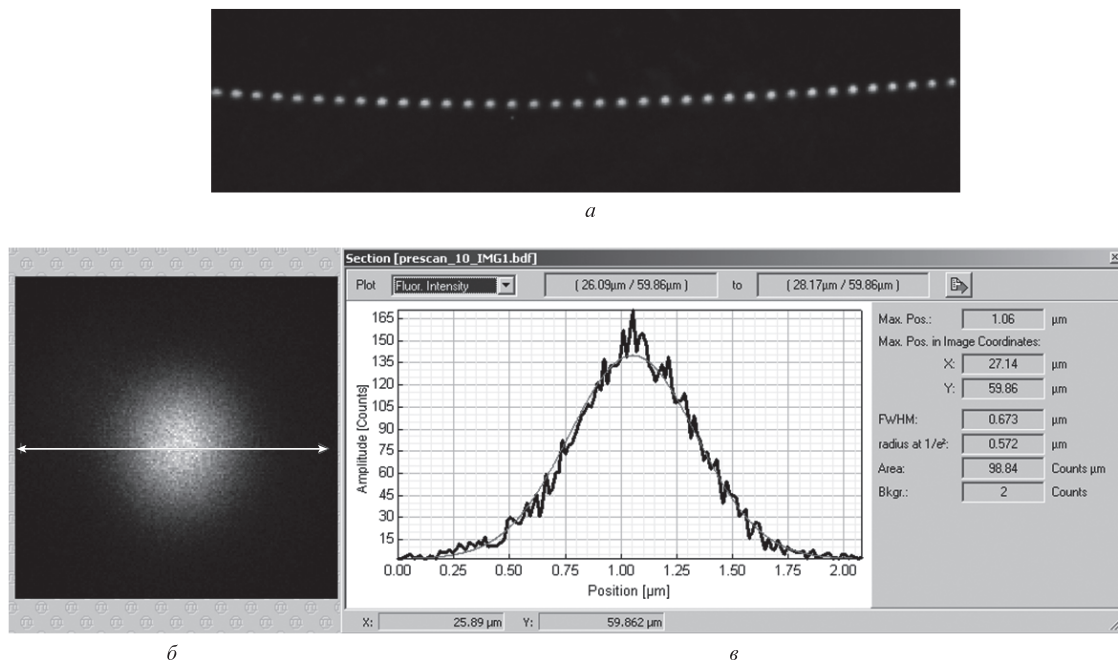


Рис.5. Люминесцентные изображения поперечных сечений пиков, сформированных одиночными импульсами в оптической керамике фторида лития в условиях высокоапертурной внешней фокусировки (а), поперечного сечения отдельного пика, индуцированного единичным лазерным импульсом (б), а также распределение интенсивности люминесценции в его сечении (в). Диаметр пика составляет 0.67 мкм.

Второй режим взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с образцом фторидно-литиевой керамики был реализован при использовании высокоапертурной фокусировки с одновременным уменьшением энергии лазерных импульсов. Такой режим обычно используется при записи информации в оптических носителях. Люминесцентные изображения поперечных сечений пиков, сформированных из центров окраски в оптической керамике фторида лития в условиях высокоапертурной внешней фокусировки, показаны на рис.5,а. При данном режиме облучения самофокусировки излучения фемтосекундного лазера не происходит, и, как следствие, отсутствует множественная филаментация. Центры окраски образуются в точках фокусировки лазерного излучения, где интенсивность излучения достаточна для многофотонной ионизации вещества.

Изображение поперечного сечения отдельного пика, индуцированного единичным лазерным импульсом, и распределение интенсивности люминесценции в его сечении представлены на рис.5,б,в. Диаметр поперечного сечения отдельного пика находится на пределе дифракционного разрешения люминесцентного микроскопа MicroTime200 (при использовании объектива 20 \times) и составляет 0.67 мкм. Фактический диаметр пика меньше этой величины. Высоконелинейное взаимодействие широкощелевых кристаллических и керамических оптических материалов с лазерным излучением позволяет обострять профиль поперечного распределения концентраций центров окраски по сравнению с дифракционным пределом в несколько раз. Дифракционный предел, определяемый формулой Гельмгольца, для объективов микроскопов с большой числовой апертурой составляет примерно половину длины волны оптического излучения и в случае титан-сапфирового лазера может быть равен 400 нм. Если известна степень нелинейности взаимодействия лазерного излучения с материалом оптического носителя, можно определить сокращение этого размера за счет нелинейного обостре-

ния. Как показано выше, спектры и времена затухания люминесценции центров окраски, индуцированных лазерным излучением в керамике фторида лития, близки к аналогичным характеристикам центров окраски, также созданных фемтосекундным лазерным излучением, но уже в монокристаллах данного соединения. Это означает, что процессы лазерного дефектообразования практически разыгрываются внутри кристаллитов, образующих керамику, а межзеренные границы слабо влияют на эти процессы. Следовательно, некоторые свойства монокристаллов можно перенести на керамику. Так, мы полагаем, что внутренний фотоэффект под действием фемтосекундного лазерного излучения, как и последующие процессы агрегации первичных дефектов в рабочие люминесцирующие центры окраски в керамике, имеет ту же степень нелинейности, что и в монокристалле, т. к. все процессы происходят внутри кристаллитов того же состава и той же структуры, что и монокристалл. На этом основании мы использовали экспериментальные результаты по определению степени нелинейности для суммарного процесса создания агрегатных F_2 -центров окраски, ранее полученные в работе [6]. В этой работе показано, что выход числа образующихся F_2 -центров пропорционален интенсивности лазерного излучения в 16-й степени. При такой нелинейности ширина огибающей поперечного пространственного профиля сужается примерно в четыре раза и, следовательно, составляет ~ 100 нм. Это позволяет создавать на основе керамических материалов высоконелинейные фоточувствительные среды для оптических 3D-носителей информации с высокой плотностью записи.

4. Заключение

Таким образом, в представленной работе показано, что под действием фемтосекундного лазерного излучения ближней ИК области спектра в оптических керамиках на основе широкозонных кристаллических соединений LiF

и MgF_2 эффективно создаются центры люминесценции, которые являются центрами окраски, характерными для радиационно окрашенных монокристаллов. Механизм их создания включает высокоэнергетическую генерацию электронно-дырочных пар в области прохождения филаментов или в области высокоапертурной фокусировки излучения, их рекомбинацию с образованием анионных экситонов, распад экситонов на френкелевские дефекты по механизму Лущика–Витола–Херша–Пули, а также их перезарядку, миграцию и агрегацию.

Оптические керамики на основе широкозонных кристаллических соединений с экситонным механизмом дефектообразования являются эффективными высокоэнергетическими фоточувствительными запоминающими средами для многослойных люминесцентных носителей визуальной и цифровой информации с высокой плотностью записи. Способность создаваемых лазерным излучением дефектов люминесцировать с высоким выходом обеспечивает высокочувствительное люминесцентное считывание информации. Механические свойства керамических сред на основе исследованных соединений превосходят аналогичные свойства монокристаллов вследствие исключения плоскостей спайности. Поэтому использование керамических материалов для изготовления оптических носителей информации предпочтительнее, актуальна также разработка подобных сред с более высокой оптической однородностью.

Авторы выражают признательность Е.В.Пестрякову и А.В.Кирпичникову за помощь в экспериментах по облучению образцов керамик лазерным излучением и А.Л.Ракевичу за помощь при проведении исследований на конфокальном микроскопе MicroTime200.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (проект П.10.1.6), РФФИ (грант № 12-02-90054-Бел_а), а также Фонда фундамен-

тальных исследований Республики Беларусь (проект F12R-128).

1. Бойченко С.В., Мартынович Е.Ф. *Письма в ЖЭТФ*, **97** (1), 56 (2013).
2. Miura K., Qiu J., Fujiwara S., Sakaguchi S., Hirao K. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2263 (2002).
3. Bellec M., Royon A., Bourhis K., Choi J., Bousquet V., Treguer M., Cardinal T., Videau J. J., Richardson M., Canioni L. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 15584 (2010).
4. Bourhis K., Royon A., Papon G., Bellec M., Petit Y. *Mat. Res. Bull.*, **48**, 1637 (2013).
5. Akselrod M.S., Orlov S.S., Akselrod A.E. US Patent № 7, 190, 649 (2007).
6. Мартынович Е.Ф., Кузнецов А.В., Кирпичников А.В., Пестряков Е.В., Багаев С.Н. *Квантовая электроника*, **43** (5), 463 (2013).
7. Кузнецов А.В., Брюквина Л.И., Мартынович Е.Ф. Патент RU 135964 U1 от 04.07.2013.
8. Брюквина Л.И., Кузнецов А.В., Мартынович Е.Ф. Патент RU 136225 U1 от 06.05.2013.
9. Мартынович Е.Ф., Кузнецов А.В., Балюнов Д.В., Багаев С.Н. Патент RU 85027 U1 от 20.07.2009.
10. Martynovich E.F., Glazunov D.S., Kuznetsov A.V., Pestriakov E.V., Kirpichnikov A.V., Bagayev S.N., in *Advanced Photonics* (OSA, 2011, paper SWD6).
11. 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).
12. 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** (12/30), 198 (2009).
13. Baldacchini G., De Matteis F., Francini R., Grassano U.M., Menchini F., Montereali R.M. *J. Luminesc.*, **87**, 580 (2000).
14. Blunt R.F., Cohen M.I. *Phys. Rev.*, **153** (3), 1031 (1967).
15. Sibley W.A., Facey O.E. *Phys. Rev.*, **174** (3), 1076 (1968).
16. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (М.: Наука, 1989, с. 264).
17. Voitovich, A.P., Kalinov V.S., Runets L.P., Stupak A.P., Martynovich, E.F., Montereali R.M., Baldacchini G. *J. Luminesc.*, **143**, 207 (2013).