

УДК 535.376

КОНТРОЛЬ НАГРЕВА МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ

© 2020 г. В. П. Дресвянский^{1, *}, А. В. Кузнецов¹, Содном Энхбат², Е. Ф. Мартынович¹

¹Иркутский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт лазерной физики
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

²Институт физики и технологии Монгольской академии наук, Улан-Батор, Монголия

*E-mail: nadvp@list.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Представлены результаты исследований роли нагрева материала в процессе образования дефектов в условиях множественной филаментации повторяющихся лазерных импульсов в кристаллах фторида лития. Предложена методика контроля локального нагрева в местах прохождения световых филаментов, основанная на анализе соотношения интенсивностей полос поглощения простых и агрегатных центров окраски в спектрах облученных кристаллов.

DOI: 10.31857/S036767652007008X

ВВЕДЕНИЕ

Под действием фемтосекундного лазерного излучения ближней ИК области спектра в прозрачных кристаллических средах эффективно создаются новые квантовые системы, поглощающие и излучающие оптическое излучение [1–4]. Такими квантовыми системами являются точечные дефекты кристаллической структуры. Например, в широкозонных кристаллах фторида лития ($E_g \sim 14$ эВ) дефектами, индуцированными фемтосекундными лазерными импульсами, являются простые и агрегатные центры окраски (ЦО), характерные для радиационного окрашивания [5] данного типа кристаллов. Процессы образования подобных люминесцирующих структурных дефектов протекают при высоких интенсивностях лазерного излучения и сопровождаются рядом высоконелинейных оптических явлений. К ним относятся самофокусировка и множественная филаментация действующего лазерного излучения [6, 7], генерация суперконтинуума [8], образование электронно-дырочной плазмы [9] и др. Взаимодействие интенсивного лазерного излучения с прозрачными средами является предметом многих современных исследований. Механизм создания центров окраски под действием фемтосекундного лазерного излучения включает высоконелинейную генерацию электронно-дырочных пар в области прохождения филаментов, их рекомбинацию с образованием анионных экситонов, распад экситонов на френкелевские дефекты по механизму

Лушика–Витола–Херша–Пули, их перезарядку, миграцию и агрегацию [10, 11].

Эффективность процессов лазерного дефектообразования зависит от условия взаимодействия лазерного излучения с кристаллом. В работе [12], показано, что эффективность лазерного дефектообразования в кубических кристаллах фторида лития является периодической функцией азимутального угла, определяющего ориентацию электрического вектора возбуждающего излучения по отношению к направлению ребра куба. Кроме геометрии эксперимента, характер протекающих в кристаллической среде процессов определяют характеристики фемтосекундного излучения и условия возбуждения, т.е. длина волны, энергия, длительность и частота следования импульсов лазерного излучения, и схема фокусировки. При проведении экспериментов по изучению механизмов лазерного дефектообразования локальный нагрев в областях прохождения световых филаментов может оказывать существенное влияние на протекание изучаемых процессов, а следовательно, и на интерпретацию результатов эксперимента. В работе [13] сделано предположение, что эффективность образования дефектов дырочно-интерстициального типа, представляющих собой молекулярные ионы галоида, размещенные в двух анионных и одной катионной вакансиях, может возрасти вследствие локального нагрева в областях прохождения световых филаментов. Целью данной работы является изучение роли нагрева материала при фи-

ламентации повторяющихся лазерных импульсов в процессе образования структурных дефектов в кристаллах фторида лития. Нагрев материала в процессе фемтосекундного лазерного возбуждения может привести к термооптической модификация показателя преломления, изменению эффективности образования центров окраски, трансформации центров окраски, макроскопическому разрушению кристаллической решетки. В основе методики наших исследований лежит определение соотношения интенсивностей полос поглощения простых и агрегатных центров окраски в спектрах облученных кристаллов. Используя данную методику, мы ориентировались на результаты работы [14], где были исследованы закономерности диффузии и агрегации собственных дефектов и проведены измерения кинетики агрегации центров окраски при различных температурах отжига, превышающих температуру подвижности анионных вакансий в диэлектрических кристаллах фторида лития.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Процессы лазерного дефектообразования в данной работе мы изучали в кристаллах фторида лития. Исследования проведены с образцами, выращенными на воздухе методом Киропулоса из сырья марки ХЧ. При проведении экспериментов по изучению механизмов аккумуляции энергии фемтосекундного излучения кристаллы облучались титан-сапфировым лазером, генерирующим импульсы длительностью 50 фс, с частотой следования 10 Гц и энергией около 5 мДж, максимум спектра излучения данного лазера находится на длине волны 950 нм. Возбуждающее излучение фокусировалось с помощью линзы с фокусным расстоянием 450 мм. В экспериментах был использован режим взаимодействия света с образцом, соответствующий условиям низкоапертурной внешней фокусировки, когда импульсы возбуждающего излучения лазера фокусируются с помощью линзы с большим фокусным расстоянием. При облучении входная поверхность исследуемого образца располагалась на расстоянии 1 см перед точкой местоположения геометрического фокуса линзы, что позволяло избежать испарения, лазерного пробоя или иного разрушения образца. Энергия в лазерном импульсе, прошедшем через образец регистрировалась с помощью Laser Energy Detectors STANDA – 11QE50LP-H-MB. Полная энергия лазерного излучения, пропущенного через образец, определялась количеством импульсов.

На рис. 1 представлена фотография головной части канала, наведенным одиночным импульсом с энергией 5 мДж, демонстрирующая картину



Рис. 1. Картина распределения интенсивности фотолюминесценции дефектов в головной части канала, наведенного одиночным импульсом. Толщина канала на максимуме достигает ~1.8 мм.

распределения интенсивности фотолюминесценции дефектов. Изображение канала получено в люминесцентном излучении с помощью обычного микроскопа Olimpus IX 71. Длина волны излучения, возбуждающего люминесценцию, — 450 нм. Хорошо просматривается структура канала, обусловленная множественными филаментами.

На рис. 2 представлены зависимость энергии лазерного импульса, регистрируемой на выходе из кристалла от времени в процессе облучения (рис. 2а) и зависимость величины светосуммы (запасенной кристаллом энергии) термостимулированной люминесценции (ТСЛ), высвеченной кристаллами, от числа импульсов лазерного облучения (рис. 2б).

Анализ представленных результатов показывает, что в первые 1–2 секунды облучения (10–20 импульсов) величина поглощенной кристаллом энергии лазерных импульсов незначительна. Происходит генерация электронно-дырочных пар, рекомбинация электронов и дырок с образованием анионных экситонов, распад экситонов на френкелевские дефекты, их перезарядка с последующей миграцией подвижных компонент нейтральных и ионизованных френкелевских дефектов. По мере увеличения числа импульсов в серии (времени облучения) ускоряются процессы агрегации с участием вакансий и подвижных F_2^+ -центров, протекающие одновременно с процессами перезарядки. По мере роста концентрации центров окраски поглощение растет при этом величина энергии лазерного импульса, регистрируемая на выходе из кристалла, снижается. Величина светосуммы термостимулированной люминесценции, высвеченной облученными кристаллами, с ростом числа импульсов лазерного облучения вначале растет, затем достигает максимума и далее снижается, что обусловлено процессами

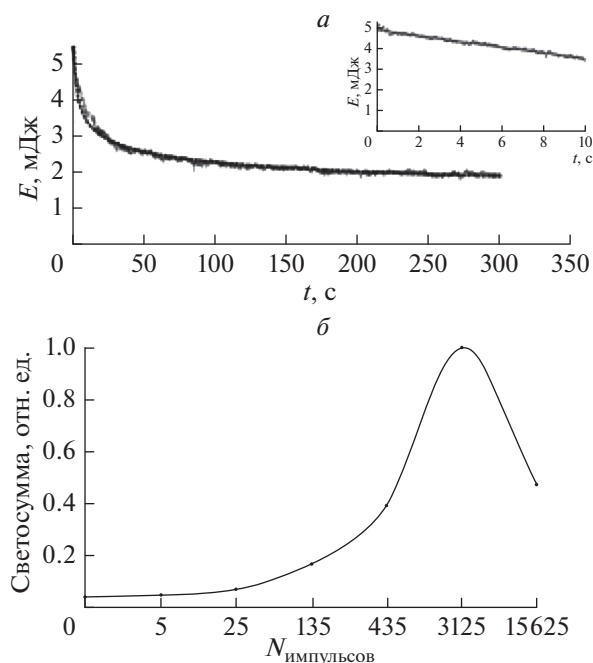


Рис. 2. (а) Зависимость энергии лазерного импульса, регистрируемой на выходе из кристалла от времени в процессе облучения. На вставке изменение энергии импульса в первые 10 с (100 импульсов) облучения. (б) Зависимость величины светосуммы ТСЛ, выведенной кристаллами, от числа импульсов лазерного облучения. Отжиг исследуемых образцов проводился в температурном диапазоне от 20 до 400°С с постоянной скоростью нагрева 0.25 град/с.

распада центров окраски в условиях интенсивного лазерного воздействия, локального роста температуры и возможной деструкцией кристалла в местах прохождения филаментов.

Измерение спектров поглощения в одиночном канале, индуцированном фемтосекундным лазерным излучением, представляет собой достаточно сложную процедуру. Для упрощения задачи исследуемые образцы были облучены в режиме построчного сканирования. Условия облучения кристаллов фторида лития: титан-сапфировый лазер, 800 нм, 1000 Гц, линза с $f = 40$ см, толщина линзы 4 мм; энергия импульса 1.0 мДж и длительность 38 фс (измерялись перед образцом, т.е. уже после линзы), входная поверхность кристалла находилась на расстоянии 5 см от геометрического фокуса в сторону линзы. Диаметр луча перед линзой 8 мм. Облучение проводилось построчно с шагом сканирования 5 мкм, размер поля сканирования составлял 12×5 мм. Время облучения на один шаг сканирования было фиксированным для трех различных площадок и составляло 1 (1 импульс), 3 (3 импульса) и 9 мс (9 импульсов), соответственно.

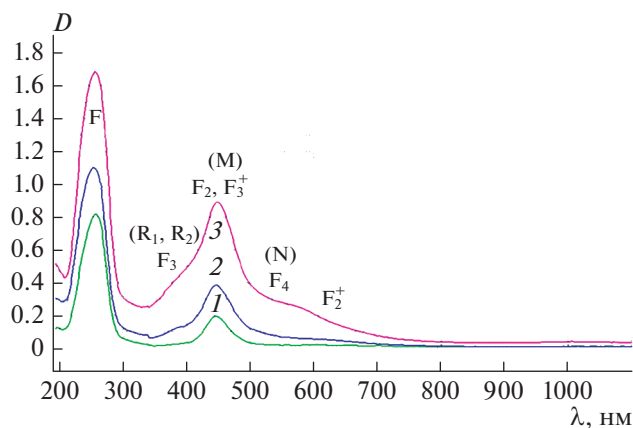


Рис. 3. Спектры поглощения наведенных лазерным излучением центров окраски (1 – для времени облучения 1 (1 импульс), 2 – 3 (3 импульса), 3 – 9 мс (9 импульсов)). Обозначены типы образующихся центров окраски, ответственных за регистрируемые спектральные полосы.

Спектры поглощения наведенных лазерным излучением центров окраски, измерялись спектрофотометром СФ-56 после завершения всех переходных процессов и представлены на рис. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Процессы лазерного дефектообразования обычно рассматриваются в рамках интерстициал-вакансионной модели [10, 11], включающей: высоконелинейную генерацию электронно-дырочных пар в области прохождения световых филаментов [4], рекомбинацию электронов и дырок с образованием анионных экситонов, распад экситонов на френкелевские дефекты, их перезарядку с последующей миграцией подвижных компонент нейтральных и ионизованных френкелевских дефектов, ассоциацию анионных вакансий с F-центрами с образованием подвижных F_2^+ -центров, их преобразование в процессе прыжковой диффузии в стабильные агрегатные F_2 и F_3^+ -центры. Рекомбинация междоузельных атомов и ионов с электронными центрами окраски приводит к частичному восстановлению узлов решетки, а ассоциация междоузельных атомов и ионов ведет к образованию нестабильных V_F , V_I и стабильных V_3 -центров дырочно-интерстициального типа.

Из представленного на рис. 3 (кривая 1) спектра поглощения видно, что при облучении кристалла единичными импульсами лазерного излучения (время облучения 1 мс), когда вся поглощенная доза вводится за время много меньше времени жизни анионных вакансий, номенклатура образованных центров наиболее проста. В дан-

ном случае во время облучения процессов агрегации еще нет, они протекают в течение нескольких часов, т.е. уже после облучения. Следовательно, электроны и дырки, возникающие под действием фемтосекундного лазерного излучения в результате многофотонной ионизации, не могут быть захвачены агрегатными центрами. В этих условиях уже после облучения образуются F_2^+ -центры, которые затем в результате ассоциации с F-центрами дают ЦО F_3^+ . F_3 -центры образоваться не могут, их полос в спектре поглощения нет. Тем более, не могут образоваться ЦО F_3^- , а также более сложные агрегатные и коллоидные центры.

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

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что происходит изменение соотношения интенсивностей F и M полос поглощения по мере увеличения лучевой нагрузки. Для времени облучения 1 мс (кривая 1) это соотношение равно 4, для 3 мс (кривая 2) – 2.75 и для 9 мс (кривая 3) – 1.89. Такое изменение соотношения интенсивностей полос поглощения простых и агрегатных центров окраски в пользу последних обусловлено локальным нагревом кристалла в местах прохождения световых филаментов. В результате этого, ускоряются процессы агрегации и коагуляции дефектов.

В работе [15] представлена модель оценки аккумуляции тепловой энергии в местах локализации световых филаментов при взаимодействии последовательности импульсов фемтосекундного лазерного излучения с кристаллами фторида лития. Показано, что существенное накопление тепла, возможно, при частоте повторения лазерных импульсов 10^3 Гц в случае множественной филаментации с высокой плотностью филаментов, что и было реализовано в наших экспериментах. Проведенные нами расчеты показали, что в канале (толщина канала 1.8 мм, длина 15 мм), сформированном единичным фемтосекундным

лазерным импульсом с энергией 5 мДж (рис. 1), температура в одиночном филаменте достигает значений 480 К. Выполнив экстраполирование зависимостей $\ln(1/\tau) = f(1/T)$ для анионных вакансий и F_2^+ -центров окраски, представленных в работе [14], мы определили, как изменятся кинетические характеристики для данных типов дефектов при повышении температуры до 480 К.

Время жизни F_2^+ -центров окраски при данной температуре по нашим оценкам составляет 14 мс, что на шесть порядков меньше, чем при температуре 300 К [14]. Время жизни анионных вакансий на четыре порядка меньше, чем при температуре 300 К и составляет 2.5 мс.

Полученные результаты однозначно указывают на исключительную роль локального нагрева кристалла в местах прохождения световых филаментов на процессы лазерного дефектообразования и, как следствие, на соотношение концентраций простых и агрегатных центров окраски.

Представленные в работе результаты могут служить обоснованием методики контроля локального нагрева в местах прохождения световых филаментов, основанной на анализе соотношения интенсивностей F и M полос поглощения в спектрах облученных кристаллов.

Авторы работы выражают глубокую признательность В.Ф. Лосеву (ИСЭ СО РАН, Томск) и А.В. Конященко (ФИАН, Москва) за предоставленную возможность и оказанную помощь при облучении исследуемых образцов фемтосекундным лазерным излучением.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы, раздел П.10.1, проект № 0307-2016-0004, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства культуры, образования, науки и спорта Монголии (проект № 17-52-44015-Монг_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Courrol L.C., Samad R.E., Gomes L. et al. // Opt. Expr. 2004. V. 12. № 2. P. 288.
2. Мартынович Е.Ф., Кузнецов А.В., Кирпичников А.В. и др. // Квант. электрон. 2013. Т. 43. № 5. С. 463; Martynovich E.F., Kuznetsov A.V., Kirpichnikov A.V. et al. // Quant. Electron. 2013. V. 43. № 5. P. 463.
3. Мартынович Е.Ф., Дресвянский В.П., Войтович А.П., Багаев С.Н. // Квант. электрон. 2015. Т. 45. № 10. С. 953; Martynovich E.F., Dresvyanskiy V.P., Voitovich A.P., Bagayev S.N. // Quant. Electron. 2015. V. 45. № 10. P. 953.
4. Martynovich E.F., Dresvyanskiy V.P., Kuznetsov A.V. et al. // Laser Phys. 2014. V. 24. № 7. Art. № 074001.

5. Дресвянский В.П., Моисеева М.А., Кузнецов А.А. и др. // Изв. РАН Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 93; *Dresvyanskiy V.P., Moiseeva M.A., Kuznetsov A.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. № 1. P. 85.
6. Аскар'ян Г.А. // УФН. 1973. Т. 111. № 10. P. 249; *Askar'yan G.A.* // Sov. Phys. Usp. 1974. V. 16. № 5. P. 680.
7. Boyd R.W., Lukishova S.G., Shen Y.R. Self-focusing: past and present. Topics in applied physics. V. 114. N.Y.: Springer, 2009. 605 p.
8. Zheltikov A.M. // Appl. Phys. B. 2003. V. 77. № 2–3. P. 143.
9. Gattass R.R., Mazur E. // Nat. Photon. 2008. V. 2. P. 219.
10. *Dresvyanskiy V.P., Kuznetsov A.V., Enkhbat S., Martynovich E.F.* // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1115. № 5. Art. № 052029.
11. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. С. 263.
12. *Martynovich E.F., Dresvyansky V.P., Rakevich A.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. № 12. Art. № 121901.
13. *Dresvyanskiy V.P., Kuznetsov A.V., Sodnom Enkhbat et al.* // Proc. SPIE. 2019. V. 11322. Art. № 113222A.
14. Войтович А.П., Войтjikова М.В., Калинов В.С. и др. // Журн. прикл. спект. 2010. Т. 77. № 6. С. 922; *Voitovich A.P., Voitikova M.V., Kalinov V.S. et al.* // J. Appl. Spectrosc. V. 77. № 6. P. 857.
15. *Kuznetsov A.V., Dresvyanskiy V.P., Bukhtsoozh O. et al.* // EPJ Web Conf. 2019. V. 220. Art. № 02007.