

УДК 535.37:53.043

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАБОЧИХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НЕЛИНЕЙНЫХ ОБЪЕМНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ $KCl-TiNO_3$

© 2022 г. Е. А. Протасова¹, А. Л. Ракевич¹, Е. Ф. Мартынович¹, *

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

*E-mail: femto@bk.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Исследуемый нелинейный фотографический материал обладает хорошей термической устойчивостью рабочих центров окраски, формирующих в нем изображение и обеспечивающих его люминесцентную визуализацию, а внутрицентровое термическое тушение люминесценции при комнатной температуре еще не развито.

DOI: 10.31857/S0367676522100167

ВВЕДЕНИЕ

Недавно были запатентованы нелинейные объемные фотографические среды с люминесцентной визуализацией изображений на основе кристаллов $KCl-TiNO_3$ [1]. Это функциональные материалы, предназначенные для реализации люминесцентных методов исследования взаимодействия интенсивного лазерного излучения с прозрачными средами. Такие материалы свободно пропускают лазерное излучение малой интенсивности, а при высокой интенсивности в них происходят процессы образования люминесцирующих дефектов, в частности, центров окраски. Пространственное распределение концентраций этих центров отражает распределение напряженности лазерных полей во время взаимодействия света и вещества. При высоких интенсивностях лазерного излучения в веществе большую роль играют эффекты самовоздействия, такие как самофокусировка, филаментация и другие. Они радикально изменяют исходное распределение светового поля в среде. Физические закономерности взаимодействия света и вещества, определяющие особенности пространственного распределения характеристик светового поля, могут экспериментально исследоваться с помощью нелинейных объемных фотографических материалов с люминесцентной визуализацией индуцированных в них объемных изображений. Известны подобные материалы на основе кристаллов и оптических керамик фторида лития [2–5]. В этих работах

исследовано пространственное распределение следов множественных филаментов, сформировавшихся в среде от единичного фемтосекундного лазерного импульса. Развиваемые здесь методы позволяют экспериментально определять общее число лазерных филаментов, индуцированных одним импульсом определенной энергии, измерять дистанции их самофокусировки, диаметры и длины индуцированных следов и исследовать динамику их эволюции при продолжении облучения. В [6] исследован характер филаментации фемтосекундного лазерного излучения при построчном пошаговом двумерном сканировании прозрачных образцов нелинейного фотографического материала из фторида лития в форме параллелепипеда. В [7] такой материал был впервые применен для исследования взаимодействия световой пули с конденсированной средой. Показано, что одиночный лазерный филамент индуцирует в среде продольное периодическое распределение концентрации люминесцирующих центров окраски. Причиной этого было периодическое изменение амплитуды однопериодного волнового пакета вследствие разности фазовой и групповой скоростей. Эта методика исследования взаимодействия световых пульс с кристаллическими средами была затем успешно использована в последующих работах [8–11].

В [12] был применен подобный функциональный материал на основе анизотропного одноосного кристалла фторида магния для изучения

пространственного распределения концентрации центров окраски, индуцированных филаментами когерентных пар фемтосекундных лазерных импульсов, компоненты которых распространяются по одному и тому же пути с разными скоростями. Показано, что реализуемое в таких экспериментах распределение концентрации индуцированных люминесцирующих центров несет информацию о механизмах нелинейной межзонной фотоионизации кристаллического вещества лазерным излучением.

Успешное применение ряда кристаллических, керамических и стеклообразных материалов, в которых под действием интенсивного лазерного излучения образуются люминесцирующие квантовые системы, для разработки и реализации высокочувствительных люминесцентных методов исследования механизмов взаимодействия света и вещества свидетельствует о формировании нового класса функциональных материалов с общим названием “Нелинейные объемные фотографические среды с люминесцентной визуализацией изображений”. Такие материалы востребованы для применения в научной фотографии. Кроме того, они могут успешно использоваться для изготовления оптических носителей для лазерной записи визуальной или цифровой информации с помощью формирования пикселей на поверхности или вокселей в объеме носителя [13].

Известных функциональных материалов описанного класса немного, каждый из них характеризуется своим комплексом оптических, тепловых, механических и других свойств. Для разработки новых методов и методик их применения требуется более широкий круг таких сред с разнообразными характеристиками, в частности, с различной степенью нелинейности взаимодействия с лазерным излучением. В [1] кратко описан новый подобный функциональный материал на основе соединения $KCl-TiNO_3$ с люминесцентной визуализацией в зеленой области спектра. Задача данной работы состояла в более подробном изучении свойств этого материала. В основном исследовались тепловые свойства этого материала, такие как термическая устойчивость и термическое тушение люминесценции рабочих центров окраски, создаваемых лазерным излучением. Впервые люминесцирующие центры окраски в кристаллической среде названного состава, облученной жесткой радиацией, исследовались в работе [14] и затем – в статье [15].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования проведены с кристаллами хлорида калия, выращенного из расплава с массовой долей 2% примеси азотнокислого таллия $TiNO_3$. Исследовались кристаллические пластинки, вы-

колотые по плоскостям спайности из выращенного монокристалла. Для создания в них люминесцирующих рабочих центров образцы облучались излучением титан-сапфирового лазера с диаметром луча ~ 1.3 мм, с длиной волны 950 нм, энергией импульсов 1 мДж, длительностью импульсов 50 фс, с частотой следования импульсов 10 Гц, время облучения 5 с. Для обнаружения образовавшихся в кристалле при облучении рабочих центров окраски их люминесценция возбуждалась излучением пикосекундного диодного лазера с длиной волны 405 нм, входящего в состав использованного в экспериментах конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200, работающего в режиме время-коррелированного счета фотонов. Спектры люминесценции записывались с помощью спектрофлюориметра Ocean Optics QE65000, входящего в состав микроскопа. Измерения спектров, а также кинетики фотолюминесценции облученных образцов проведены в диапазоне температур 78–500 К. Для этого использовался криостат Microstat N, интегрированный в состав микроскопа MicroTime 200. Кинетические зависимости нарастания и затухания интенсивности люминесценции при пикосекундном лазерном возбуждении разлагались на отдельные временные компоненты с помощью программных средств микроскопа. Измерялись амплитуды интенсивности люминесценции временных компонентов и величины постоянных времени их затухания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции облученных кристаллов при различных температурах. Видно, что в спектрах присутствует основная полоса люминесценции рабочих центров окраски, максимум которой в зависимости от температуры перемещается от ~ 535 до 555 нм. Кроме того, уже при комнатной и более низких температурах регистрируется дополнительная полоса в виде длинноволнового крыла с максимумом ~ 700 –720 нм. Для более детального анализа свойств люминесценции при всех температурах, при которых измерялись спектры, были также измерены кинетические кривые. Программное разложение измеренных временных зависимостей показало наличие двух основных наносекундных временных компонентов люминесценции J_1 и J_2 . При комнатной температуре величины постоянных времени их затухания были следующими: $\tau_1 = 5.1$ и $\tau_2 = 28$ нс при погрешностях измерения не превышающих 10 процентов. При этом интегральная по времени светосумма второго, более длительного, компонента J_2 в 5.8 раз превышала светосумму первого компонента J_1 . С повышением температуры доля компонента J_1 еще более

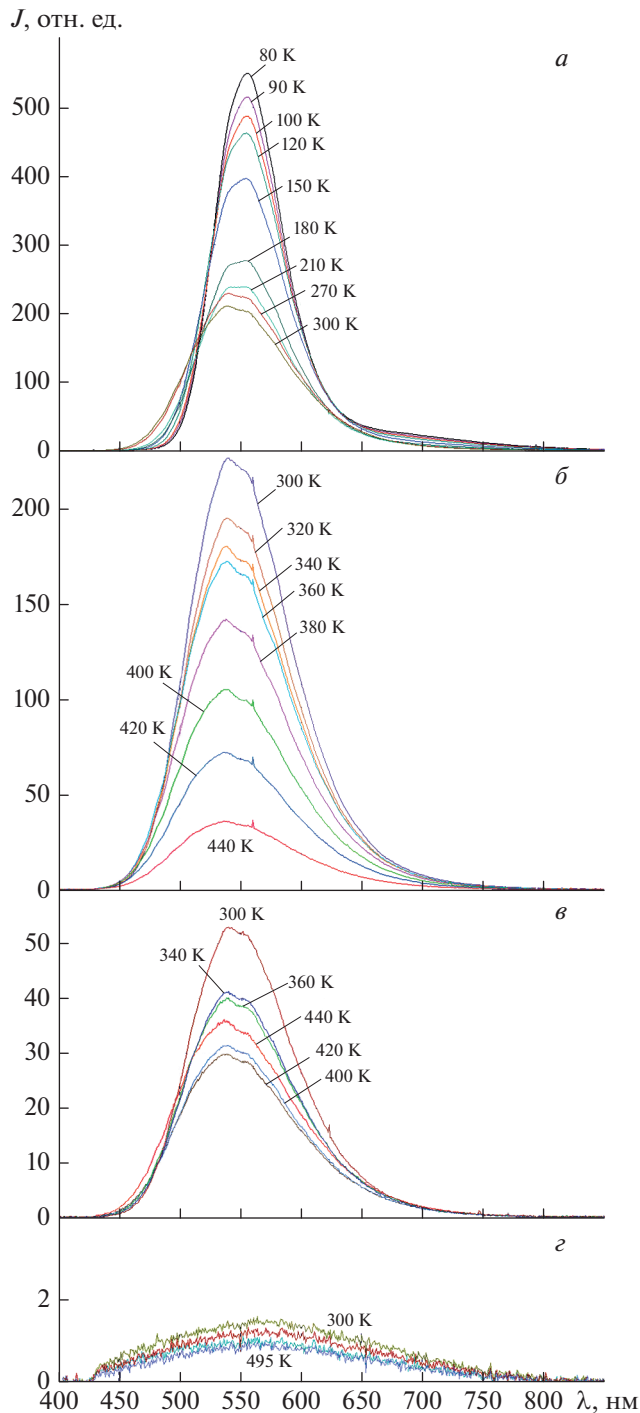


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции, возбуждаемой пикосекундными импульсами лазерного излучения с длиной волны 405 нм при различных температурах: изменение спектров при нагреве от 80 К до комнатной температуры 300 К (а); изменение спектров при нагреве от комнатной температуры до 440 К (б); изменение спектров при обратном ходе температуры (при охлаждении) от 440 до 300 К (в); спектр остаточного свечения при 495 К и его изменение при нагреве до комнатной температуры (г).

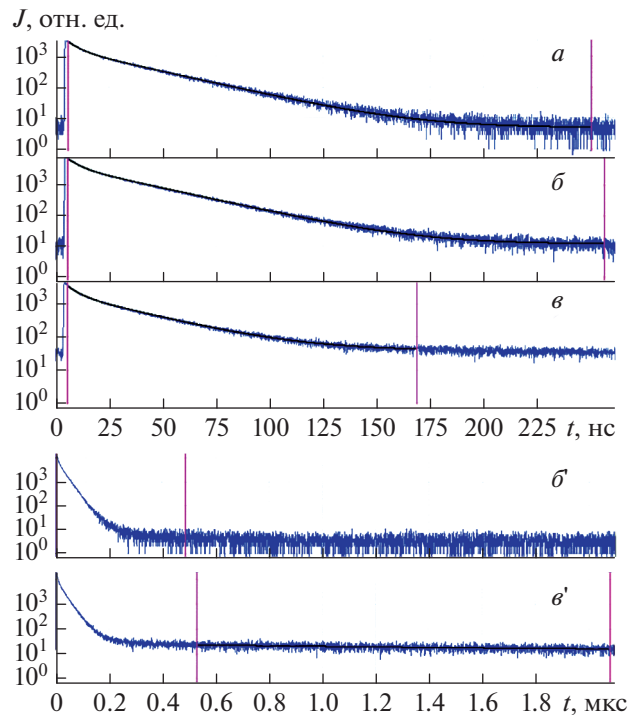


Рис. 2. Кинетика нарастания и затухания люминесценции в различных спектральных интервалах при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405 нм: 480–520 (а); 560–620 (б и б'); >665 нм (в и в'). Кривые б' и в' записаны при более медленной развертке по сравнению с кривыми б и в.

снижалась. При 400 К отношение светосумм достигло значения 13. Таким образом, временной компонент J_2 был преобладающим.

Первоначальное предположение, что эти компоненты связаны, соответственно, с двумя спектральными полосами, наблюдаемыми на рис. 1а, не подтвердилось при измерении соотношения амплитуд этих компонентов, измеренных в различных спектральных интервалах. Этот эксперимент был проведен при температуре 300 К. Соответствующие кинетические кривые для обозначенных спектральных интервалов, выделенных специальными светофильтрами, представлены на рис. 2. Вначале из этих кинетических кривых были выделены временные компоненты J_1 и J_2 и измерены их амплитуды A_1 и A_2 . Затем были вычислены отношения этих амплитуд для различных спектральных интервалов. Полученные результаты представлены в табл. 1.

В пределах погрешности измерений отношения амплитуд компонентов J_1 и J_2 во всех спектральных интервалах совпадают. Это означает, что у них одинаковые спектры люминесценции, т.е. один и тот же квантовый переход отвечает за излучение обоих этих временных компонентов. Наличие двух временных компонентов с одина-

ковой спектральной полосой люминесценции в этом случае объясняется существованием дополнительных возбужденных уровней в данном центре и внутрицентральной передачей энергии между ними. На рис. 3 показаны температурные зависимости постоянных времени затухания τ_1 и τ_2 . Вид этих зависимостей свидетельствует о том, внутрицентральной температурное тушение люминесценции в интервале от 80 до 300 К не существенно.

Сопоставляя между собой кинетические кривые *a*, *b* и *в* на рис. 2, можно заметить, что в затухании люминесценции имеется еще один более длительный компонент люминесценции J_3 . Наибольшую интенсивность он имеет для люминесценции в спектральной области выше 665 нм (кривая *в*). На том же рисунке 2 представлены кинетические кривые для спектральных областей 560–620 и >665 нм, обозначенные символами *b'* и *в'*, записанные в более широком временном диапазоне по сравнению с кривыми *b* и *в*. На кривой *в'* в области от 0.2 до 2.0 мкс можно отчетливо наблюдать затухание более длительного компонента. Его временная константа затухания равна 1.8 мкс. Очевидно, что он связан с длинноволновой спектральной полосой с максимумом в области 700–720 нм (спектры *a* на рис. 1).

Данные, представленные на рис. 1, показывают, что интенсивность люминесценции существенно зависит от температуры. При нагреве от 80 до 440 К интенсивность изменяется от 550 до 35 относительных единиц, т.е. более чем в 15 раз. Причины таких изменений могут быть разными. В частности, могут происходить процессы внутрицентрального тушения за счет безызлучательных переходов, вероятность которых зависит от температуры. Кроме того, сами люминесцирующие центры при нагреве могут разрушаться. Наконец, при изменении температуры меняются формы спектральных полос поглощения исследуемых и сопутствующих центров, в результате чего изменяется доля поглощаемого исследуемыми центрами монохроматического возбуждающего лазерного излучения. Чтобы выяснить вклад различных механизмов в температурную зависимость интенсивности люминесценции рабочих центров окраски, мы исследовали такие зависимости при прямом и обратном направлениях изменения температуры, т.е. при нагреве и охлаждении. Так, на рис. 1*б* при температуре 440 К нагрев кристалла был остановлен и кристалл начал охлаждаться. Записанные при этом охлаждении спектры показаны на рис. 1*в*. Обращает на себя внимание экспериментальный факт, состоящий в том, что следующий записанный при более низкой температуре 420 К спектр имел меньшую интенсивность, чем при температуре 440 К. Это обусловлено тем, что за интервал времени между записями этих спектров происходило температурное разруше-

Таблица 1. Отношения амплитуд интенсивности временных компонентов люминесценции в различных спектральных интервалах

Спектральная область люминесценции, нм	Отношения A_1/A_2
480–520	0.89
560–620	0.90
>665	0.91

ние центров. Следовательно, по крайней мере при 440 К, центры уже неустойчивы, хотя их время жизни еще значительное. Следующие, записанные при более низких температурах 400, 360 К и т.д., уже показывают некоторый рост интенсивности люминесценции. Вместе с тем, интенсивность при обратном ходе температуры оказывается значительно ниже, чем при прямом. Например, при 300 К в ходе нагрева интенсивность была 230 отн. ед. (рис. 1*б*), тогда как при обратном ходе — лишь 54 отн. ед. (рис. 1*в*). Этот результат свидетельствует о том, что снижение интенсивности люминесценции при нагреве в области выше 400 К обусловлено не столько тушением люминесценции за счет безызлучательных переходов, сколько снижением концентрации центров, вследствие их температурной неустойчивости. Данные, представленные на рис. 1*г* показывают, что нагрев образцов до температуры 495 К практически полностью разрушает исследуемые центры окраски. После этого охлаждения до 300 К не приводит к восстановлению люминесценции рабочих центров. Спектр и время затухания слабого остаточного свечения (рис. 1*г*) не соответствуют характеристикам люминесценции рабочих центров.

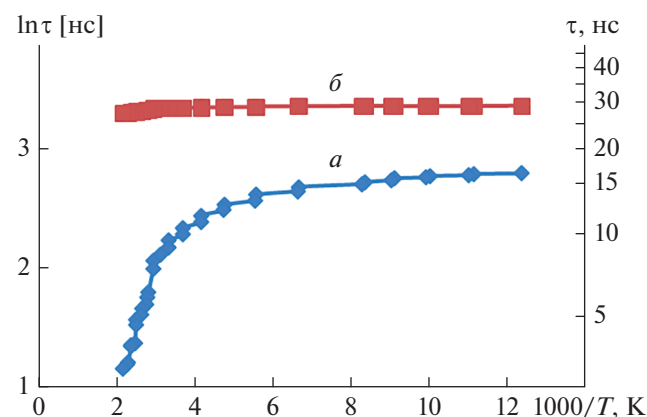


Рис. 3. Температурные зависимости постоянных времени затухания τ_1 и τ_2 двух основных временных компонентов люминесценции: τ_1 (*a*) и τ_2 (*б*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная полоса зеленого свечения рабочих центров окраски нового нелинейного объемного фотографического материала на основе соединения $KCl-TiNO_3$, используемая для визуализации изображений, содержит два временных компонента наносекундной длительности. При комнатной температуре постоянные времени их затухания равны 5.1 и 28 нс.

Измерены температурные зависимости величин временных констант затухания люминесценции этих центров в диапазоне температур 80–465 К. Показано, что процессы термического разрушения рабочих центров начинаются выше 400 К. Они развиваются более быстро, чем процессы внутрицентрового тушения люминесценции, обусловленные безызлучательными переходами.

Таким образом, исследуемый материал, как и фторид лития, обладает хорошей термической устойчивостью рабочих центров окраски, формирующих в нем изображение и обеспечивающих его визуализацию, а термическое тушение люминесценции при комнатной температуре еще не развито. Полезным отличием этого материала, по сравнению с фторидом лития, является более низкая степень нелинейности межзонной фотоионизации, поскольку ширина зоны запрещенных энергий у хлорида калия существенно меньше. Применение фотографических материалов с разной степенью нелинейности и с разным комплексом других свойств дает новые возможности для исследования взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мартынович Е.Ф.* Нелинейный фотографический люминесцентный материал. Пат. РФ № 2758567. 2021.
2. *Мартынович Е.Ф., Глазунов Д.С., Григорова А.А. и др.* // Опт. и спектроск. 2008. Т. 105. № 3. С. 380; *Martynovich E.F., Glazunov D.S., Grigorova A.A. et al.* // Opt. Spectrosc. 2008. V. 105. No. 3. P. 348.
3. *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. Electronics. 2013. V. 43. No. 5. P. 463.
4. *Martynovich E.F., Dresviansky V.P., Kuznetsov A.V. et al.* // Laser Phys. 2014. V. 24. No. 7. Art. No. 074001.
5. *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.* // Quantum Electron. 2015. V. 45. No. 10. P. 953.
6. *Martynovich E.F., Dresvyansky V.P., Rakevich A.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. No. 12. Art. No. 121901.
7. *Chekalin S.V., Kompanets V.O., Kuznetsov A.V. et al.* // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13. No. 6. Art. No. 065401.
8. *Zaloznaya E., Kompanets V., Savvin A. et al.* // Laser Phys. Lett. 2022. V. 19. Art. No. 075402.
9. *Кузнецов А.В., Дормидонов А.Е., Компанец В.О. и др.* // Квант. электрон. 2021. Т. 51. № 8. С. 670; *Kuznetsov A.V., Dormidonov A.E., Kompanets V.O. et al.* // Quantum Electron. 2021. V. 51. No. 8. P. 670.
10. *Дормидонов А.Е., Залозная Е.Д., Кандидов В.П. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 1–2 (1). С. 15.
11. *Kandidov V.P., Zaloznaya E.D., Dormidonov A.E. et al.* // Quantum Electron. 2022. V. 52. No. 3. P. 233.
12. *Martynovich E.F., Lazareva N.L., Zilov S.A.* // J. Luminescence. 2021. V. 234. Art. No. 117989.
13. *Martynovich E.F., Chernova E.O., Dresvyansky V.P. et al.* // Opt. Laser Technol. 2020. V. 131. Art. No. 106430.
14. *Смольская Л.П.* // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 3. С. 387.
15. *Пензина Э.Э., Зилов С.А., Смоленская Л.П.* // Опт. и спектроск. 1991. Т. 71. № 4. С. 621; *Penzina E.E., Zilov S.A., Smolskaya, L.P.* // Opt. Spectrosc. 1991. V. 71. No. 4. P. 357.

Thermal stability and luminescence quenching of working color centers in nonlinear volume photographic materials based on the $KCl-TiNO_3$ compound

E. A. Protasova^a, A. L. Rakevich^a, E. F. Martynovich^{a,*}

^a*Irkutsk Branch of the Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: femto@bk.ru*

The studied nonlinear photographic material has good thermal stability of working color centers that form an image in it and ensure its luminescent visualization, and thermal quenching of luminescence at room temperature is not developed, as evidenced by the course of temperature dependences of the luminescence lifetime.