

УДК 535.530.182

НЕЛИНЕЙНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ШИРОКОЗОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2024 г. В. И. Барышников^{1,*}, О. В. Горева¹, Т. А. Колесникова¹, О. Л. Никонович¹,
Ю. А. Мурзина¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский государственный университет путей сообщения», Иркутск, Россия

* E-mail: vibh@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Исследованы особенности нелинейного возбуждения фотолюминесценции широкозонных кристаллов фемтосекундным лазерным излучением. Установлено, что в ходе многофотонной ионизации собственного вещества кристаллов возбуждение собственной $2pO^{2-}$ валентной фотолюминесценции имеет длинноволновый порог. Выход фотолюминесценции примесей, возбуждаемой захватом наведенных зонных электронов и дырок в ходе нелинейной ионизации вещества, достигает насыщения с увеличением интенсивности фемтосекундных лазерных импульсов.

Ключевые слова: фемтосекундный Ti: Al_2O_3 -лазер, многофотонная ионизация кристаллов, фотолюминесценция церия, валентная $2pO^{2-}$ -люминесценция

DOI: 10.31857/S0367676524070029, **EDN:** PCYPWF

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное фемтосекундное лазерное облучение широкозонных особо чистых и номинальной чистоты кристаллов: H_2O ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; $YAlO_3$; $Y_3Al_5O_{12}$; Ti: $BeAl_2O_4$; $MgSiO_3$ и др. сопровождается $2pO^{2-}$ валентной фотолюминесценцией (ФЛ) собственного вещества [1, 2] и ФЛ примесных ионов металлов редкоземельной и переходной группы [3, 4]. Основной электронно-дырочных механизмов возбуждения указанной ФЛ является нелинейная ионизация собственного вещества при взаимодействии плотного фемтосекундного лазерного излучения с кристаллами [5–7]. Данный подход нелинейного фемтосекундного лазерного возбуждения ФЛ в широкозонных радиационно стойких кристаллах по уровню ионизации собственного вещества близок к воздействию сильноточных наносекундных электронных пучков [8]. Поэтому исследования особенностей нелинейного фемтосекундного лазерного возбуждения ФЛ указанной группы кристаллов, легированных ионами металлов редкоземельной и переходной группы, актуальны, как для разработки лазерных сред [9, 10] и элементов светодиодных излучателей [11, 12], так и кристаллических импульсных преобразователей рентгеновского изображения и сцинтилляторов [13].

Фемтосекундное лазерное возбуждение кристаллов позволяет выявить кинетику формирования возбужденных состояний собственных и примесных ионов и их короткоживущие зарядовые состояния [8]. Вместе с тем, для изучения фундаментальных особенностей нелинейного взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с кристаллами необходимы исследования пороговых условий многофотонной ионизации собственного вещества, при которых возможно возбуждение собственной $2pO^{2-}$ ФЛ. Кроме того, представляет значительный интерес возможность достижения ~ 100 % возбужденного состояния примесного состава в зависимости от частоты следования фемтосекундных импульсов и времени жизни ФЛ примесей.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали полированные монокристаллы ($10 \times 5 \times 5$ мм): особо чистые Al_2O_3 (примесей $< 10^{-7}$ вес. %); номинальной чистоты ($\sim 10^{-5}$ вес. %) — $Y_3Al_5O_{12}$; $YAlO_3$. Для сравнения были измерены спектры ФЛ таких же по размерам монокристаллов Ce: $YAlO_3$ (Ce^{3+} 0.1 вес. %) и Ce: $Y_3Al_5O_{12}$ (Ce^{3+} 0.1 вес. %).

Собственную $2pO^{2-}$ ФЛ и ФЛ примесей исследовали в режиме нелинейного возбуждения второй гармоникой фемтосекундного (50 фс) перестраиваемого (360—440 нм) Ti: Al_2O_3 лазера TIF-50. Спектральные и временные параметры фемтосекундных лазерных импульсов контролировали соответственно с помощью спектрометра ASP-100M и автокоррелятора на основе прецизионного интерферометра Майкельсона. Работой спектрометра и интерферометра управляли посредством специального программного обеспечения.

Прецизионная система юстировки широкополосного сферического зеркала и продольного перемещения исследуемого кристалла обеспечивала плавную регулировку интенсивности в кристалле лазерного фемтосекундного пучка, вплоть до области гауссовой перетяжки. Импульсная интенсивность лазерного излучения находилась в диапазоне значений 0.02—2.5 ГВт·см⁻².

Фемтосекундные лазерные импульсы посредством юстировочной системы, направляли на торцевую поверхность кристалла под углом полного внутреннего отражения. С противоположной поверхности кристалла излучение фемтосекундного лазера прошедшее кристалл направляли через кварцевую призму на два *p-i-n* фотодиода (S1722-O1, Hamamatsu) с двухканальным осциллографом Tektronix TDS3032B. Синхронное измерение одноимпульсных спектров ФЛ выполняли под углом 90° к оси лазерного луча в кристалле. Одноимпульсные спектры регистрировали системой, состоящей из спектрографа МДР-4, стробируемого с наносекундным разрешением микроканальный электронно-оптический преобразователя (ЭОП), импульсной

ПЗС-матрица с объективом и модуля микропроцессорного управления, контроля и передачи данных. ЭОП запускается через быстродействующий цифровой блок задержки с наносекундной точностью по фронту лазерного импульса. Выбор оптимальной чувствительности импульсной ЭОП-ПЗС-системы обеспечивался специальным программным обеспечением. Спектры стационарного оптического поглощения были измерены спектрометром PerkinElmer при 300 К.

Наносекундная фотопроводимость кристаллов при многофотонном возбуждении собственной $2pO^{2-}$ ФЛ и ФЛ примесей измерена по методике, подробно изложенной в работе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллах номинальной чистоты $Y_3Al_5O_{12}$ ($Ce^{3+} \sim 10^{-5}$ вес. %), возбуждаемых излучением 2ω : Ti: Sr лазера (50 фс, 390 нм, 100 МВт·см⁻²) вне полосы поглощения ионов Ce^{3+} при экспозиции спектрографа 150 нс и синхронным наблюдением в каналах *p-i-n* фотодиодов установлено, что ФЛ УФ полосы (325—425 нм, $\lambda_m = 370$ нм) затухает при 300 К с $\tau < 1$ нс, а в спектральном диапазоне излучения (480—675 нм, $\lambda_m = 530$ нм) наблюдается спектр ФЛ с $\tau = 125$ нс (рис. 1). Согласно предварительным данным, полосу ФЛ при 530 нм с $\tau = 125$ нс можно отнести к излучению ионов Ce^{3+} . Для проверки, в этих же условиях эксперимента, использован кристалл $Ce: Y_3Al_5O_{12}$ легированный церием (Ce^{3+} 0.1 вес. %). В данном эксперименте наблюдается интенсивная полоса ФЛ

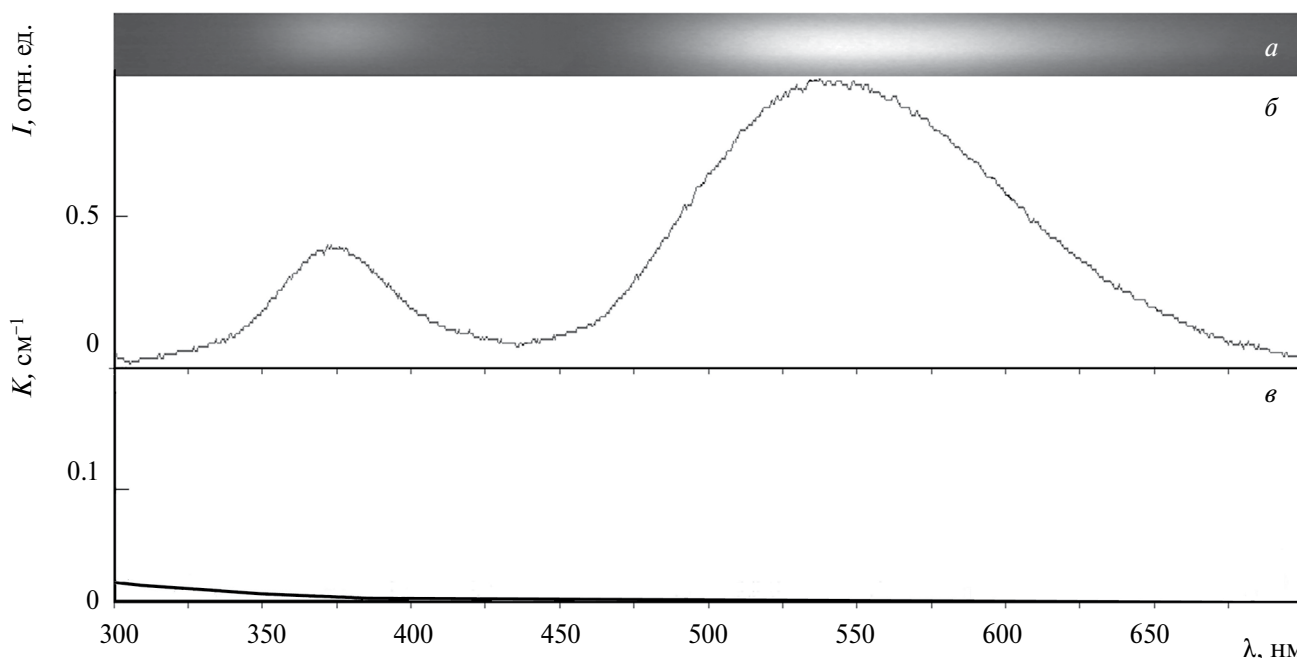


Рис. 1. Спектрограмма (а) и одноимпульсный спектр ФЛ Ce^{3+} и валентной $2pO^{2-}$ ФЛ в номинальной чистоты кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ при 300 К (б). Возбуждение 2ω : Ti: Sr лазера: $\lambda = 390$ нм; 50 фс; 0.1 ГВт·см⁻². Регистрация: задержка 5 нс, экспозиция 100 нс. Стационарный спектр оптического поглощения (в).

Ce^{3+} с $\lambda_m = 530$ нм и $\tau = 125$ нс. Полученный результат позволяет отнести данную полосу ФЛ к излучению ионов Ce^{3+} ($5d-4f$ электронные переходы).

Ранее нами установлено, что при внутрицентровом возбуждении ионов Ce^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ время затухания ФЛ составляет 60 нс, а при последовательном захвате ионами Ce^{3+} наведенных при ионизации собственного вещества зонных дырок (h) и электронов (e) возникает ФЛ с $\tau = 125-140$ нс [14]. Таким образом, в номинально чистых кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ возбуждение наблюдаемой ФЛ с полосой при 530 нм и $\tau = 125$ нс происходит путем захвата наведенных зонных дырок и электронов в результате трехфотонной ионизации собственного вещества согласно неравенству $3h\nu = 9.5 \text{ эВ} > E_g = 6.5 \text{ эВ}$, где E_g — ширина запрещенной зоны.

Как отмечено выше, в кристаллах номинальной чистоты $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ синхронно с полосой ФЛ при 530 нм зарегистрирована малоинерционная ФЛ в полосе при 370

нм (рис. 1) с $\tau < 1$ нс (рис. 2). Данный вид люминесценции нельзя отнести к излучению примесных дефектов в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, поскольку выход этой ФЛ и время затухания не зависят от температуры в диапазоне 78–900 К. Идентичные особенности малоинерционной 2pO^{2-} ФЛ в полосе 390 нм с $\tau < 1$ нс наблюдаются в ходе трехфотонного возбуждения излучением 4ω : Ti: Sp лазера (100 фс; 210 нм; $1.0 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$) при 78–900 К особо чистых кристаллов Al_2O_3 [1]. Сравнение полученных результатов указывает на принадлежность независимой от температуры малоинерционной ($\tau < 1$) ФЛ в полосе при 370 нм к валентной 2pO^{2-} ФЛ при возбуждении кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в режиме трех фотонной ионизации собственного вещества.

Распределение плотности состояний валентной зоны для оксидных соединений с решеткой класса NaCl имеет типичную структуру, состоящую из двух слегка перекрывающихся полос (подзон) [15, 16]. Энергетическое распределение плотности состояний

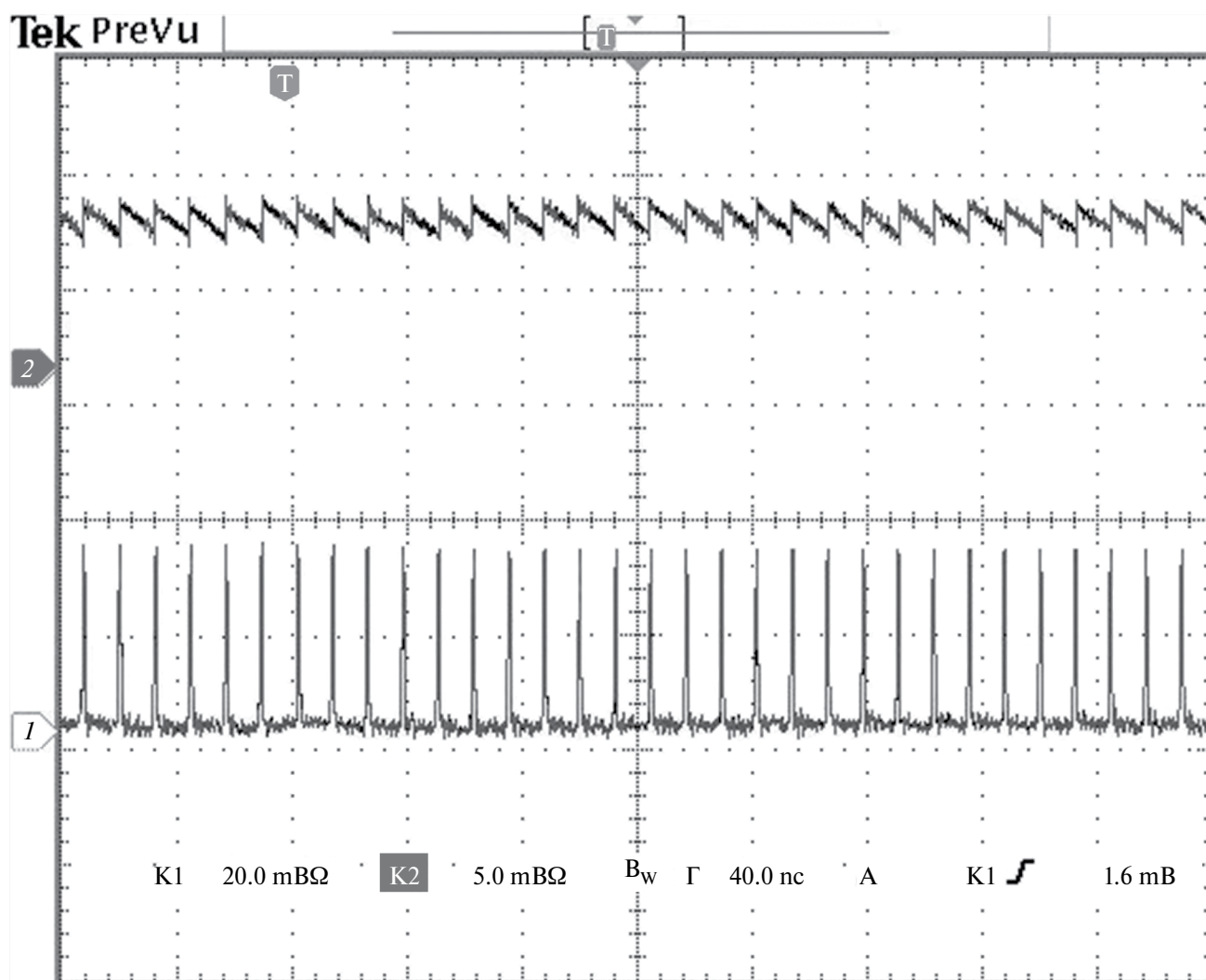


Рис. 2. Осциллограмма импульсов ФЛ номинальной чистоты кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при 300 К: валентной 2pO^{2-} в полосе при 380 нм (1) и Ce^{3+} при 530 нм (2), возбуждаемой излучением 2ω : Ti: Sp лазера (400 нм; 50 фс; 80 МГц; $0.1 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$).

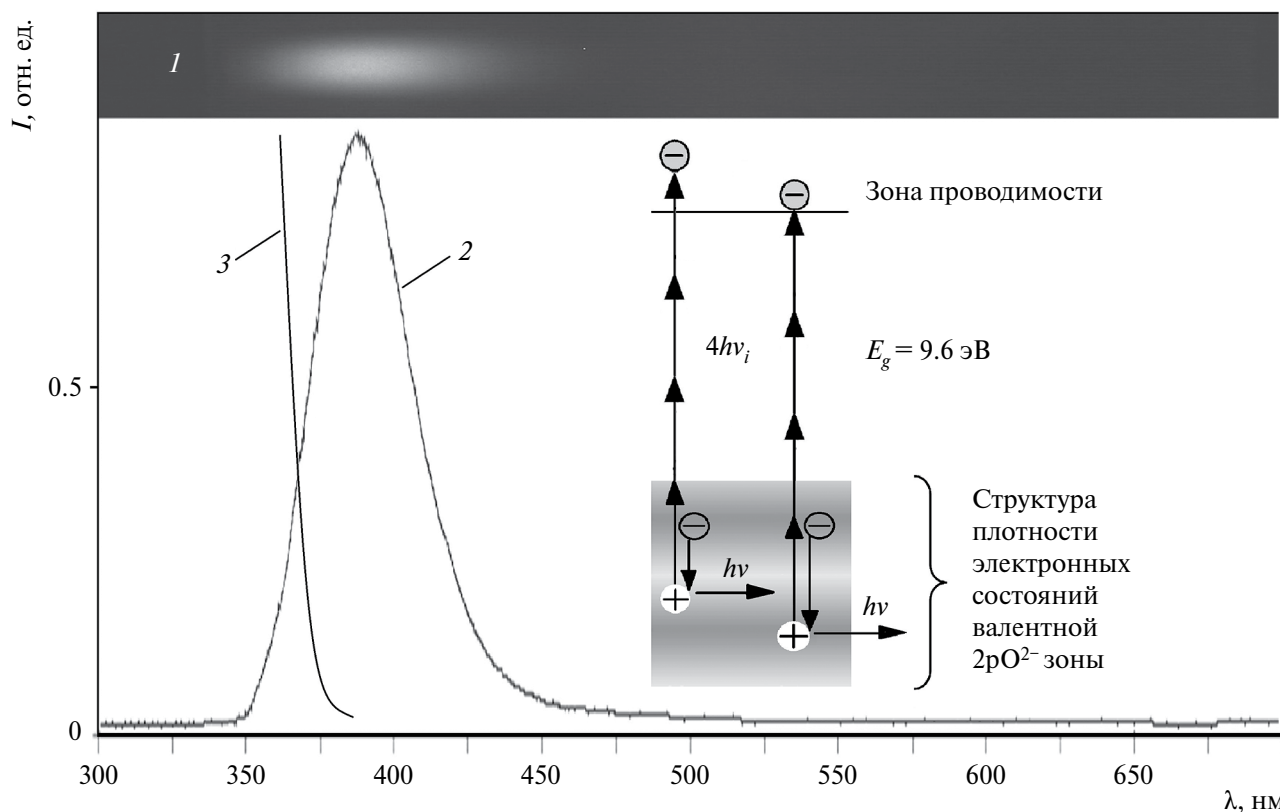


Рис. 3. Спектрограмма (1) и спектр (2) валентной $2pO^{2-}$ ФЛ особо чистого кристалла Al_2O_3 при четырехфотонном возбуждении излучением 2ω : Ti: Al_2O_3 лазера (50 фс; 360 нм; $1.5 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$). Регистрация: задержка 5 нс, экспозиция 10 нс. Спектр четырехфотонного возбуждения $2pO^{2-}$ ФЛ (3). Слева структура валентной $2pO^{2-}$ зоны и механизм нелинейного возбуждения $2pO^{2-}$ валентной ФЛ.

$2pO^{2-}$ валентной зоны кристалла Al_2O_3 согласуются со спектральными параметрами малоинерционной ФЛ, возбуждаемой фемтосекундными импульсами 2ω : Ti: Sr лазера (50 фс; 360 нм; $1.5 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$) в режиме четырехфотонной ионизации собственного вещества (рис. 3). Приведенный на рис. 3 нелинейный механизм возбуждения валентной $2pO^{2-}$ ФЛ в особо чистом кристалле Al_2O_3 показывает, что должна быть длинноволновая граница нелинейного возбуждения $2pO^{2-}$ валентной ФЛ. В эксперименте при сохранении исходной интенсивности $1.5 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$ зарегистрирован длинноволновый порог четырех фотонного возбуждения УФ валентной $2pO^{2-}$ ФЛ равный 13.0 эВ (рис. 3). При измерении четырех фотонного спектра возбуждения в спектральном интервале 11.0–13.8 эВ регистрировали импульсный ток фотопроводимости. В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ длинноволновый порог трехфотонного возбуждения УФ валентной $2pO^{2-}$ ФЛ соответственно равен 9.5 эВ и 10.0 эВ.

Выход ФЛ валентной $2pO^{2-}$ в кристаллах номинальной чистоты $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ с увеличением интенсивности лазерного возбуждения растет с кубической закономерностью. При этом выход ФЛ примесных ионов Ce^{3+} от кристалла к кристаллу имеет разный уровень насыщения (рис. 4). Это означает, что при

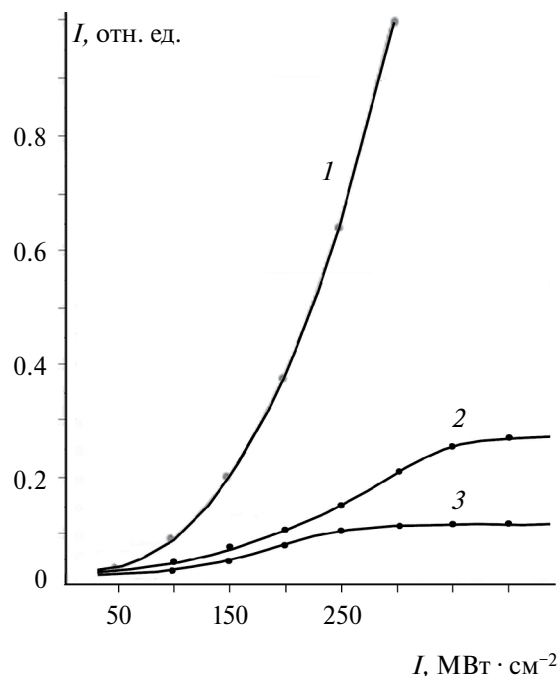


Рис. 4. Зависимость выхода валентной $2pO^{2-}$ ФЛ в $Y_3Al_5O_{12}$ (1) и ФЛ Ce^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ (2), Ce: $YAlO_3$ (3) при 300 К от интенсивности возбуждения излучением 2ω : Ti: Sr лазера: $\lambda = 360 \text{ нм}$, 50 фс. Кристаллы номинальной чистоты.

частоте следования фемтосекундных лазерных возбуждающих импульсов (80 МГц), когда интервал между импульсами $\sim 12 \text{ нс} \ll \tau = 125 \text{ нс}$ ФЛ Ce^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, основная доля ионов Ce^{3+} находится в возбужденном состоянии, и рост ФЛ прекращается (рис. 3, 4).

Таким образом, в номинальной чистоты широкозонных кислородсодержащих кристаллах под действием интенсивного излучения 2ω : Ti: Sp перестраиваемого лазера (50 фс, 360–440 нм, 50–500 МВт·см⁻²) возбуждение ФЛ примесного состава происходит путем последовательного захвата зонных электронов и дырок наведенных в процессе нелинейной ионизации собственного вещества согласно неравенству $nh\nu > E_g$, где $h\nu$ — энергия фотонов в лазерном импульсе; $n = 3, 4$. При частоте следования (80 МГц) возбуждающих фемтосекундных лазерных импульсов, когда интервал между импульсами $T \ll \tau_a$, где τ_a — время жизни примеси в возбужденном состоянии, с увеличением интенсивности облучения выход ФЛ примесного состава достигает насыщения. Тогда, как выход 2pO^{2-} валентной ФЛ в указанных кристаллах с увеличением интенсивности фемтосекундного лазерного возбуждения растет с закономерностью $nh\nu > E_g + E_b$, где $n = 3, 4$; E_b — энергия длинноволнового порога возбуждения УФ валентной 2pO^{2-} ФЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барышников В.И., Колесникова Т.А. // Опт. и спектроск. 2003. Т. 95. № 4. С. 637; Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A. // Opt. Spectrosc. 2003. V. 95. No. 4. P. 594.
2. Барышников В.И., Колесникова Т.А., Дорохов С.В. // Неорг. матер. 1998. Т. 34. № 8. С. 990; Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A., Dorokhov S.V. // Inorg. Mater. 1998. V. 34. No. 8. P. 827.
3. Чекалин С.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 6. С. 657; Chekalin S.V. // Phys. Usp. 2006. V. 49. No. 6. P. 634.
4. Барышников В.И., Суханова Ю.А., Колесникова Т.А., Никонович О.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 944; Baryshnikov V.I., Sukhanova Yu.A., Kolesnikova T.A., Nikonovich O.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 787.
5. Бондарев М.А., Иванов А.В., Перлин Е.Ю. // Опт. и спектроск. 2012. Т. 112. № 1. С. 109; Bondarev M.A., Ivanov A.V., Perlin E. Yu. // Opt. Spectrosc. 2012. V. 112. No. 1. P. 106.
6. Барышников В.И., Колесникова Т.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 10. С. 1776; Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 10. P. 1847.
7. Халыпин В.А., Бугай А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 1. С. 29; Khalyapin V.A., Bugay A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 1. P. 13.
8. Барышников В.И., Горева О.В., Григорьева Ю.А., Никонович О.Л. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 3. С. 336; Baryshnikov V.I., Goreva O.V., Grigor'eva Y.A., Nikonovich O.L. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 3. P. 257.
9. Семашко В.В. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 8. С. 1450; Semashko V.V. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 8. P. 1507.
10. Ахтямов О.Р., Низамутдинов А.С., Семашко В.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 2/2. С. 39.
11. Ржанов А.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 588; Rzhanov A.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 510.
12. Chen Q., Li Z., Chen K. et al. // Opt. Express. 2016. V. 24. No. 15. P. 16695.
13. Барышников В.И., Колесникова Т.А. Способ наносекундной микродозовой рентгеновской диагностики. Патент РФ № 2619852, кл. G01N23/04. 2017.
14. Барышников В.И., Болондзь А.В. // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 2/2. С. 53.
15. Pantelides S.T. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. No. 12. P. 5082.
16. Барышников В.И., Щепина Л.И., Колесникова Т.А., Мартынович Е.Ф. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1888; Baryshnikov V.I., Shchepina L.I., Kolesnikova T.A., Martynovich E.F. // Sov. Phys. Solid State. 1990. V. 32. No. 6. P. 1103.

Nonlinear excitation of luminescence of wide-gap crystals by femtosecond laser emission

V.I. Baryshnikov^{1,*}, O.V. Goreva¹, T.A. Kolesnikova¹, O. L. Nikonovich¹, Yu. A. Murzina¹

¹ Irkutsk State Transport University, Irkutsk, 664074, Russia

*e-mail: vibh@rambler.ru

The features of nonlinear excitation of photoluminescence of wide-gap crystals by femtosecond laser emission have been studied. It has been established that during multiphoton ionization of the intrinsic substance of crystals, the excitation of intrinsic 2pO^{2-} valence photoluminescence has a long-wave threshold. The photoluminescence yield of impurities, excited by the capture of induced band electrons and holes during the nonlinear ionization of a substance, reaches saturation with increasing intensity of femtosecond laser pulses.

Keywords: femtosecond Ti: Al_2O_3 laser, multiphoton ionization of crystals, cerium photoluminescence, valence 2pO^{2-} luminescence