

УДК 538.958

КИНЕТИКА И ТРАЕКТОРИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА НАТРИЯ

© 2024 г. Е. А. Протасова^{1,*}, 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: eaprot@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Впервые исследованы одиночные центры окраски в кристаллах фторида натрия. Измерены квантовые траектории интенсивности трех типов центров, люминесцирующих в видимой области спектра, один из которых является F_3^+ -центром. Установлено, что они имеют мерцающий характер. Механизм мерцаний обусловлен переходами центров из возбужденного синглетного состояния в триплетное и, далее, в основное синглетное. Среднее время жизни основного триплетного состояния для F_3^+ -центров, измеренное по квантовым траекториям люминесценции одиночных центров, равно 1.9 с, что совпадает с результатами прошлых измерений по кинетике затухания триплетной люминесценции, проведенных на ансамбле F_3^+ -центров.

Ключевые слова: люминесценция, фторид натрия, одиночный центр окраски, квантовая траектория, нелинейный фотографический материал

DOI: 10.31857/S0367676524070055, EDN: PCIFRF

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) являются актуальными объектами исследования. Благодаря простому кристаллическому строению такие вещества находят применение в качестве модельных объектов для изучения различных типов дефектов в твердых телах, механизмов их образования и эволюции при различных физических воздействиях. Наиболее характерными дефектами в этих кристаллах являются центры окраски. Простые и агрегатные центры окраски являются изоэлектронными аналогами атомов, молекул и молекулярных ионов водорода. Как правило, они способны люминесцировать и часто используются в фундаментальных исследованиях [1–6]. Кроме того, они используются в качестве рабочих центров нелинейных фотографических люминесцентных материалов для изучения высоконелинейных процессов взаимодействия света и вещества [7], в методах записи визуальной и цифровой информации на оптических носителях [8, 9]. Широко используются центры окраски в качестве рабочих центров дозиметрических материалов, применяемых, например в радиационной медицине [10].

Известны нелинейные фотографические материалы на основе фторида лития, фторида магния,

а также хлорида калия с примесью азотнокислого таллия. Ранее нами изучено, что в кристалле $KCl-TlNO_3$ образуется люминесценция, которая имеет высокий выход в видимом диапазоне спектра при комнатной температуре [11, 12]. Для более глубокого исследования разных материалов и разных явлений взаимодействия нужно иметь набор материалов, в том числе с разной степенью нелинейности взаимодействия со светом. Также известно, что ширина запрещенной зоны в кристалле фторида натрия меньше, чем у фторида лития, что является преимуществом. В связи с этим было предложено изучить материал на основе фторида натрия.

Эксперимент с кристаллом NaF проводился на одиночных центрах окраски. Изучение одиночных центров окраски открывает новые возможности для более детального исследования их свойств и разработки на этой основе новых приложений. Ранее одиночные центры окраски изучались на кристаллах алмаза [14], а также на кристаллах фторида лития [15–17].

Целью данной работы являлось исследование одиночных центров окраски в кристалле NaF для изучения их свойств по экспериментально измеренным квантовым траекториям интенсивности их люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для создания центров окраски образцы кристаллов фторида натрия облучались малой дозой рентгеновского излучения (трубка БС-1) в течение 5 с при напряжении 40 кВ и силе тока 20 мкА.

Спектры и кинетика люминесценции, а также траектории ее интенсивности исследовались на конфокальном люминесцентном сканирующем микроскопе с временным разрешением MicroTime 200 при комнатной температуре. В образце фторида натрия люминесценция полученных исследуемых центров возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм, импульсами с длительностью 70 пс при частоте повторений 10 МГц. Спектры люминесценции записывались с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000, входящего в состав микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные спектры, измеренные в центре облученной области и при последовательном перемещении от центра к периферии с шагом 100 мкм. Из вида этих спектров следует, что в кристалле образован градиент концентраций центров окраски. Это позволило нам, путем перемещения образца, выбрать области с концентрацией, оптимальной для регистрации одиночных центров.

Спектр имеет асимметричный вид, отсюда следует вывод, что в образце при данном возбуждении люминесцируют, по крайней мере, два типа центров. Это согласуется с литературными данными [18–22], из которых следует, что в этих условиях возбуждаются F_2 и F_3^+ -центры.

Сканируя построчно образец, мы получали изображения одиночных центров окраски. Далее были измерены квантовые траектории для одиночных центров окраски в кристалле фторида натрия. Эти траектории имеют мерцающий характер, как и для многих других квантовых систем, например квантовых точек [23]. По литературным данным, время жизни в триплетном состоянии для F_3^+ -центров, измеренное по кинетике затухания интенсивности люминесценции ансамбля центров, составляет 1.9 с [19]. Таким образом, квантовые траектории можно было разделить на два типа — более часто мерцающие, принадлежащие F_3^+ -центрам, см. рис. 2а, и траектории, предварительно принадлежащие F_2 -центрам.

По различному характеру мерцаний квантовых траекторий одиночных центров окраски в кристалле NaF, можно заключить, что траектории, которые мы предположительно отнесли к F_2 -центрам, можно разделить на два типа: траектории с короткими всплесками свечения (см. рис. 2б) и траектории с более длительным свечением (см. рис. 2в). Исходя из этого методом вычисления среднего значения было подсчитано среднее время жизни триплетного состояния данных центров, которое составило для первого типа 11.08 ± 2.80 с, для второго типа 9.58 ± 1.98 с. Погрешность была подсчитана по методу Стьюдента. Полученные значения являются близкими в пределах погрешности. Таким образом, нельзя однозначно сказать какие траектории относятся к F_2 -центрам, а какие — к центрам ранее не изученным. В связи с этим было решено условно обозначить эти центры как «центр 1» и «центр 2».

Помимо траекторий интенсивности люминесценции одиночных центров окраски с помощью сканирующего микроскопа MicroTime 200, можно

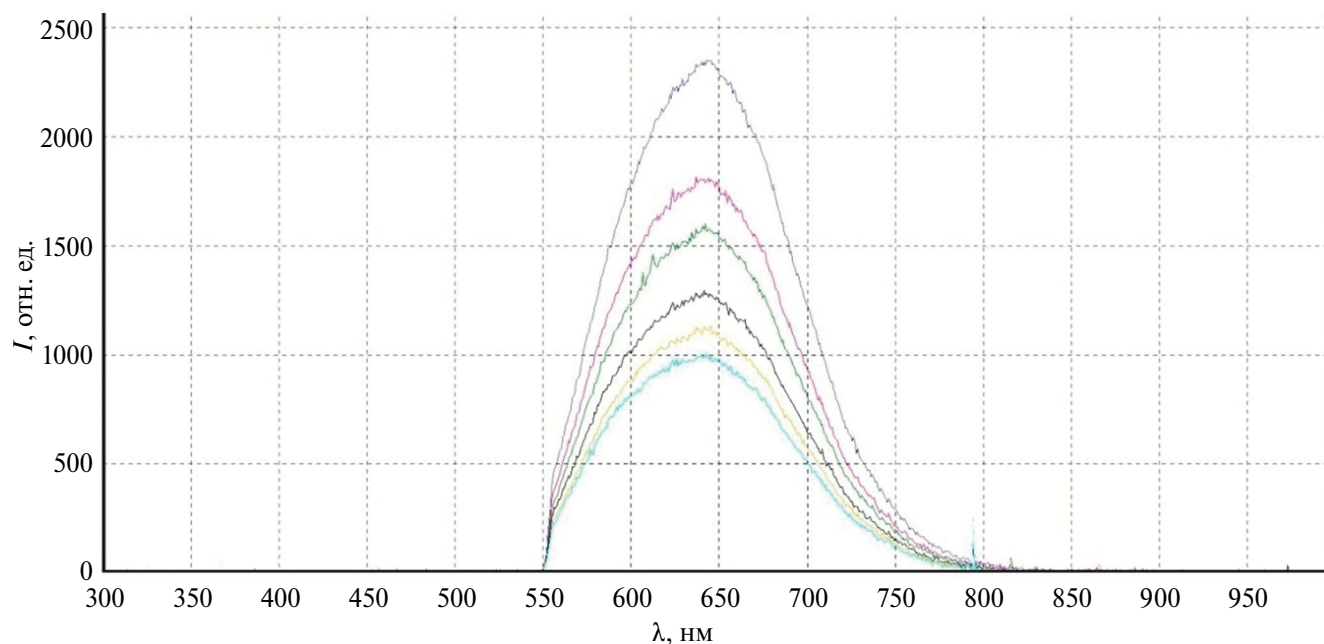


Рис. 1. Спектры центров окраски в кристалле NaF.

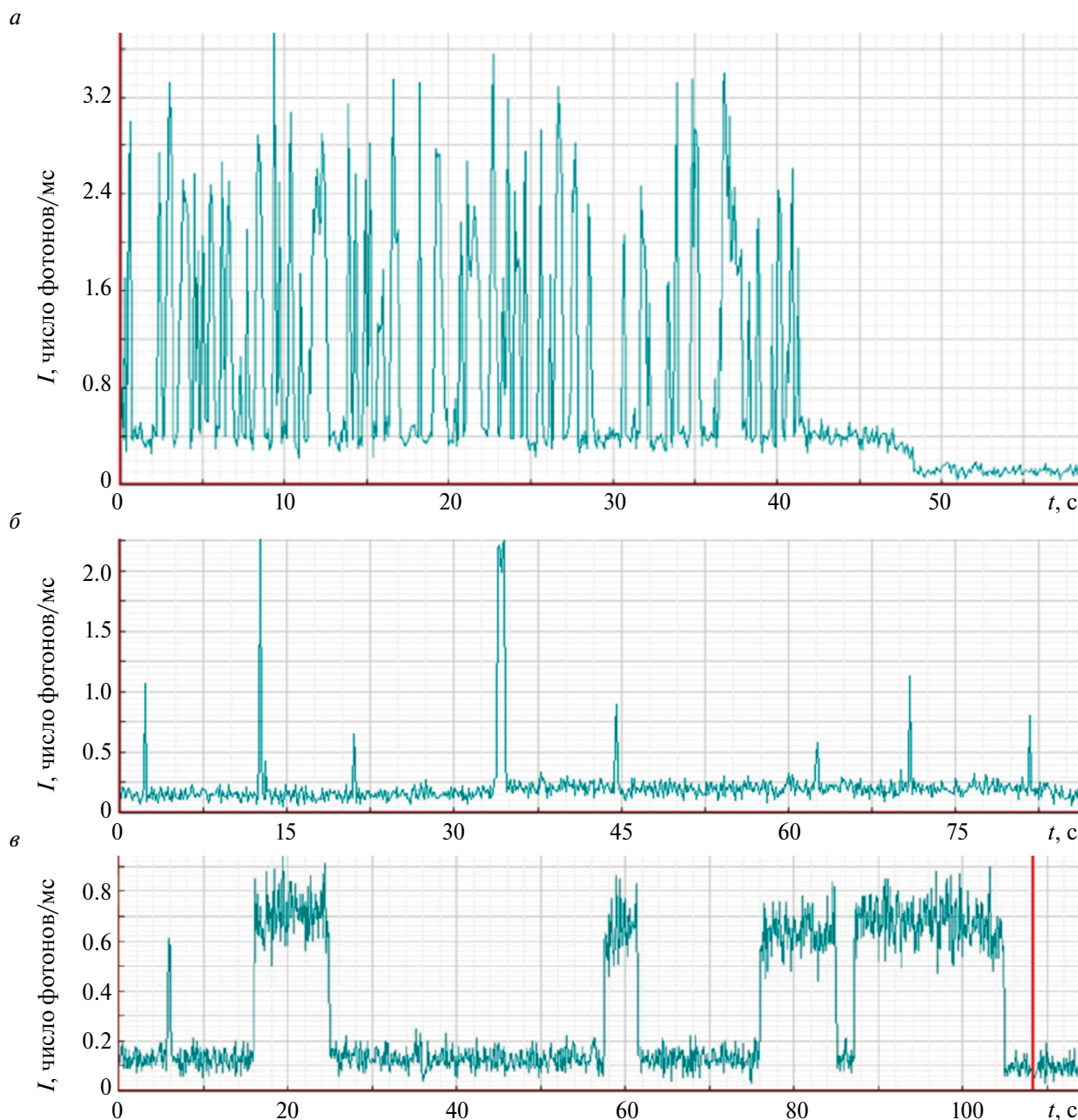


Рис. 2. Квантовые траектории интенсивности люминесценции одиночных: (а) F_3^+ -центра, (б) центра первого типа, (в) центра второго типа.

исследовать кинетику люминесценции центров (см. рис. 3). Таким образом, было подсчитано среднее время жизни в возбужденном синглетном состоянии, оно составило 8.12 нс для F_3^+ -центра, 9.39 нс для центра 1 и 9.33 нс для центра 2. Данные значения времени жизни в пределах погрешности измерения совпадают с литературными данными [18].

Исследованные центры окраски в кристалле NaF сравнительно быстро отжигаются под действием возбуждающего лазерного излучения вследствие фотохимических реакций, в результате чего траектории

обрываются. Среднее время общей продолжительности траекторий интенсивности люминесценции, определенное по совокупности центров каждого типа, представляет собой время фотовыжигания этих центров в световом поле данной интенсивности.

В следующем эксперименте изучалась оптическая устойчивость центров окраски к возбуждающему излучению. В этом эксперименте кристалл фторида натрия находился под действием лазерного излучения, длина волны которого составляет 532 нм, в течение 15 минут при частоте чередований импульсов 10 МГц,

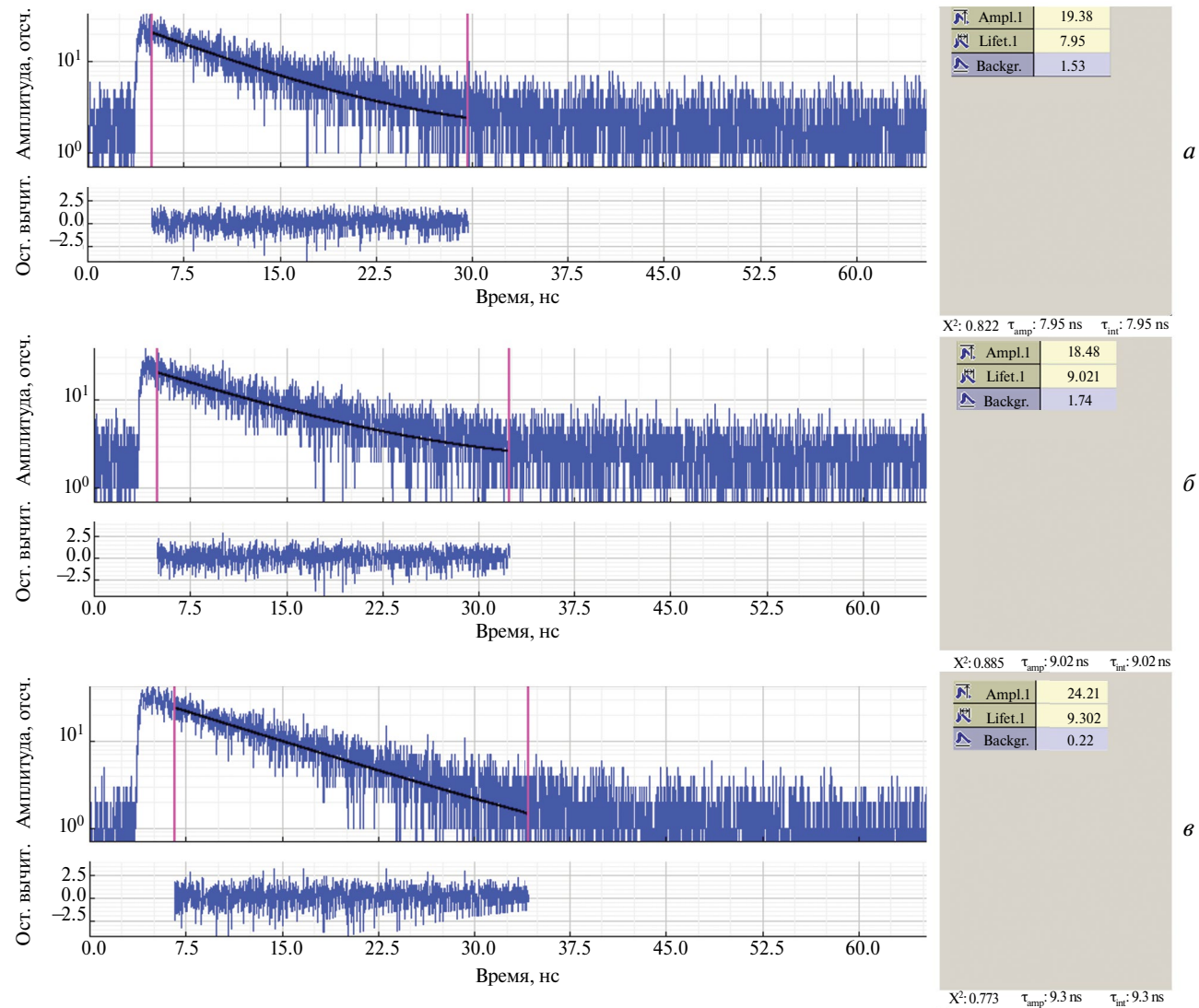


Рис. 3. Кинетика люминесценции (а) F_3^+ -центра, (б) центра первого типа, (в) центра второго типа в кристалле фторида натрия.

продолжительностью 70 пс и пиковой плотностью мощности приблизительно 1 мкВт·см⁻². На рис. 4

приведены сканированные люминесцентные фотографии кристалла в плоскости фокуса объектива микроскопа, лежащей на расстоянии 50 мкм от поверхности, до и после выжигания. Темная область на рис. 4 — это область фотовыжигания центров.

Для каждого центра окраски по квантовой траектории люминесценции можно определить время фотовыжигания. Для F_3^+ -центров это время составило 31 ± 9 с, для центра 1 — 49 ± 13 с, для центра 2 — 25 ± 8 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были измерены квантовые траектории одиночных центров окраски в кристалле NaF. Зарегистрированные траектории имеют мерцающий характер. Фотоны люминесценции группируются в интервалах времени, когда центры окраски

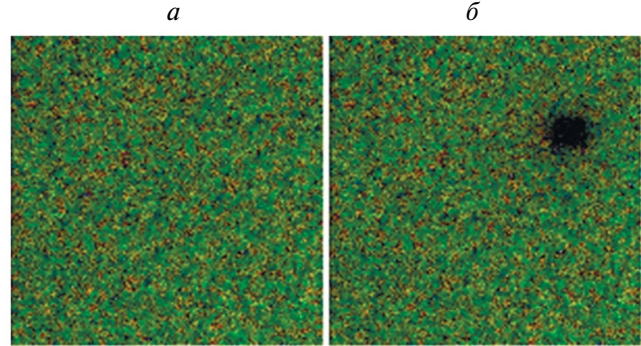


Рис. 4. Сканированная фотография центров окраски в NaF: (а) до выжигания и (б) после 15 минут выжигания, размер изображения 80×80 мкм.

находятся в синглетном состоянии. При переходе в триплетное состояние люминесценции нет.

Полученные квантовые траектории были разделены на две группы: траектории характерные, как предполагалось, для F_2 -центров, и траектории для F_3^+ -центров, так как среднее время жизни в триплетном состоянии F_3^+ -центров совпадает с известным временем затухания временного компонента триплетной люминесценции по литературным данным. В свою очередь, траектории, которые предварительно были отнесены к F_2 -центрам, можно разделить на два типа. Несмотря на близость значений постоянных времени затухания интенсивности люминесценции этих центров, временной ход их траекторий существенно различается. Поэтому мы делаем вывод, что один из этих типов является F_2 -центром, а второй является неизвестным. По характеристикам данных траекторий подсчитаны: среднее время жизни в триплетном состоянии одиночных центров 1 и 2, которое составило 11.08 ± 2.8 с и 9.58 ± 1.98 с, среднее время жизни в возбужденном синглетном состоянии для этих центров (9.39 нс и 9.33 нс) и F_3^+ -центров (8.12 нс). Среднее время фотовыжигания в условиях нашего эксперимента для центров 1 и 2 составляет, соответственно, 49 ± 13 с и 25 ± 8 с, а для F_3^+ -центров — 31 ± 9 с.

Одним из недостатков данного кристалла, как нелинейного фотографического материала, является малая оптическая устойчивость рабочих центров.

Работа поддержана научным проектом № 0243-2021-0004 в рамках плана фундаментальных исследований Российской академии наук на период до 2025 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зилов С.А., Войтович А.П., Бойченко С.В. и др. // Изв. РАН Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 89; Zilov S.A., Voitovich A.P., Bojchenko S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 81.
2. Мартынович Е.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 12. С. 655; Martynovich E.F. // JETP Lett. 1989. V. 49. No. 12. P. 752.
3. Courrol L.C., Samad R.E., Gomes L. et al. // Opt. Express. 2004. V. 12. No. 2. P. 288.
4. Kurobori T., Sakai T., Aoshima S. // Phys. Stat. Sol. A. 2007. V. 204. No. 3. P. 699.
5. Дресвянский В.П., Бойченко С.В., Зилов С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 97; Dresvyanskiy V.P., Bojchenko S.V., Zilov S.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 89.
6. Мартынович Е.Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах. Иркутск: Изд. Иркутского ун-та, 2004. 227 с.
7. Martynovich E.F., Dresvyanskiy V.P., Lazareva N.L. et al. // Advanced Photonics 2017. OSA Technical Digest. Optica Publishing Group, 2017. Art. No. W2. P. 6.
8. Maurer P.C., Maze J.R., Stanwix P.L. et al. // Nature Phys. 2010. V. 6. No. 11. P. 912.
9. Мартынович Е.Ф., Чернова Е.О., Дресвянский В.П. Способ записи полноцветных люминесцентных изображений в объеме оптического носителя. Патент РФ № 2653575, кл. C03B33/09, B44F1/06. 2018.
10. Piccinini M., Nichelatti E., Ampollini A. et al. // EPL. 2017. V. 117. No. 3. Art. No. 37004.
11. Мартынович Е.Ф. Нелинейный фотографический люминесцентный материал. Патент РФ № 2758567, кл. G03C1/725. 2021.
12. Протасова Е.А., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 10. С. 1424; Protasova E.A., Rakevich A.L., Martynovich E.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 10. P. 1179.
13. Цуканов А.В. // Микроэлектрон. 2012. Т. 41. № 2. С. 104; Tsukanov A.V. // Russ. Microelectron. 2012. V. 41. No. 2. P. 91.
14. Collins A.T., Thomaz M.F., Jorge M.I.B. // J. Physics C. 1983. V. 16. No. 11. P. 2177.
15. Müller A., Neumann R., Schwartz K. et al. // Appl. Phys. A. 1998. V. 66 (Suppl. 1). P. 1147.
16. Мартынович Е.Ф., Зилов С.А., Дресвянский В.П. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 5. С. 667; Martynovich E.F., Zilov S.A., Dresvyanskiy V.P. // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 5. P. 625.
17. Boichenko S.V., Koenig K., Zilov S.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2014. V. 552. Art. No. 012048.
18. Anipko A.V., Ivanov V. Yu., Juravleva E. Yu. et al. // Proc. 13th RPC (Tomsk, 2006). P. 159.
19. Elsässer K., Seidel H. // Phys. Stat. Sol. B. 1971. V. 43. No. 1. P. 301.
20. Shulgin B.V., Ivanov V. Yu., Tcherepanov A.N. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2007. V. 4. No. 3. P. 1126.
21. Nahum J. // Phys. Rev. 1968. V. 174. No. 3. P. 1000.
22. Andrews R.A., Kim Y.W. // Phys. Rev. 1968. V. 170. No. 3. P. 793.
23. Аржанов А.И., Савостьянов А.О., Магарян К.А. и др. // Фотоника. 2021. Т. 15. № 8. С. 622; Arzhanov A.I., Savostianov A.O., Magaryan K.A. et al. // Photonics Russ. 2021. V. 15. No. 8. P. 622.

Kinetics and quantum trajectories of luminescence intensity of single-color centers in sodium fluoride crystals

E. A. Protasova^{1, *}, A. L. Rakevich¹, E. F. Martynovich¹

¹*Irkutsk Branch of Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033, Russia*

**e-mail: eaprot@yandex.ru*

For the first time we studied the single-color centers in sodium fluoride crystals. The quantum intensity trajectories of three types of luminescence centers emitting in the visible region of the spectrum were observed; one of which is the F_3^+ -center. The blinking of quantum trajectories is caused by transitions of the centers from the excited singlet state to the triplet state and, further, to the main singlet state. The average lifetime of the main triplet state for F_3^+ -centers measured from observations of quantum trajectories of luminescence of single centers is 1.9 s, which coincides with the results of past measurements on the decay kinetics of triplet luminescence of ensemble of F_3^+ -centers.

Keywords: luminescence, sodium fluoride, single color center, quantum trajectory, nonlinear photographic material