

на правах рукописи

УДК 535:530.182

ЧУТКО ЕКАТЕРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

НЕЛИНЕЙНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С КВАРЦЕВЫМ И НАНОПОРИСТЫМ
СТЕКЛОМ, ДОПИРОВАННЫМ ЕВРОПИЕМ

Специальность 05.27.03 - квантовая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2008

Работа выполнена в Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор
Баграташвили Виктор Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор
Гордиенко Вячеслав Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Чекалин Сергей Васильевич

кандидат физико-математических наук,
Соколов Виктор Иванович

Ведущая организация: НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына при
Московском государственном университете
им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Защита состоится 26 июня 2008 г. в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д°002.126.01 в Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН (140700, Московская обл., г. Шатура, ул. Святоозерская 1, ИПЛИТ РАН).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПЛИТ РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2008 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.126.01

кандидат физико-математических наук

В.Д. Дубров

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы.

Процессы, происходящие в прозрачных твердотельных средах при воздействии на них жестко сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения с интенсивностью, превышающей порог плазмообразования вещества ($\sim 10^{13}$ Вт/см²), в настоящее время активно исследуются в различных аспектах. В зависимости от степени фокусировки лазерного импульса в объеме мишени распространение лазерного импульса в прозрачной мишени протекает в различных режимах. При значении числовой апертуры $NA \sim 1$ высокая локализация лазерного излучения позволяет достичь экстремальных состояний температуры $T \sim 10^5$ К и давления $P = 10^{13}$ Па в объеме мишени уже при суб-микроджоульном уровне энергии.

В условиях, когда мощность лазерного импульса превышает критическую мощность самофокусировки P_{cr} и значение числовой апертуры фокусирующей линзы составляет менее 0,5, ключевую роль в процессе распространения мощного лазерного излучения в прозрачной конденсированной среде играет баланс между самофокусировкой и дефокусировкой на лазерно-индуцированной плазме, что приводит к формированию режима самоканалирования. Распространение мощного фемтосекундного лазерного излучения в таких средах может сопровождаться генерацией суперконтинуума. Численное моделирование процесса распространения фемтосекундного лазерного импульса в прозрачных диэлектриках показало, что оно сопровождается существенной трансформацией волнового пакета. Наблюдаются такие явления, как пространственно-временная самофокусировка, самообострение волнового фронта и расщепление импульса.

Практический интерес к исследованию взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с прозрачными твердотельными мишенями обусловлен, прежде всего, высокой степенью локализации областей оптического пробоя и формируемых микромодификаций, что радикально отличается от ситуации, связанной с использованием лазерных импульсов большей длительности. С помощью фемтосекундных лазерных импульсов в прозрачных диэлектриках созданы волноводы, дифракционные решетки, волноводные разветвители, модели 3-х мерной оптической памяти.

Ключевым параметром при рассмотрении взаимодействия лазерного излучения с веществом является интенсивность лазерного излучения. Определение значения интенсивности, достигаемой в объеме прозрачной мишени при жесткой фокусировке фемтосекундного лазерного излучения, осложняется процессами самовоздействия. Значения таких параметров лазерного излучения, как диаметр перетяжки, длительность и форма импульса в объеме мишени могут существенно отличаться от значений на поверхности

мишени и зависят от исходных параметров лазерного импульса и свойств материала мишени. В связи с известными сложностями обычно при описании взаимодействия жестко сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения с прозрачными твердотельными мишенями указывается значение энергии лазерного импульса и параметры фокусирующей линзы, а интенсивность лазерного излучения в объеме мишени оценивается приближенно, либо определяется из численных экспериментов. Таким образом, разработка метода оценки интенсивности жестко сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения в объеме прозрачных твердотельных мишеней является актуальной задачей.

Помимо рассмотрения взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с “чистыми” прозрачными диэлектриками в последнее время начинают появляться работы, посвященные взаимодействию лазерного излучения с допированными диэлектриками. Допирование прозрачных диэлектриков ионами или наночастицами металлов позволяет изменять их оптические (в том числе нелинейные) свойства. Соответственно должны изменяться и процессы, сопровождающие распространение мощного фемтосекундного лазерного излучения в таких средах. В частности, обнаружено усиление генерации суперконтинуума в воде, насыщенной наночастицами серебра. Одно из основных преимуществ допированных диэлектриков - повышение контрастности лазерно-индуцируемых модификаций. Для допирования могут использоваться редкоземельные металлы, благодаря их люминесцентным свойствам.

В диссертационной работе рассматриваются процессы нелинейного взаимодействия интенсивного жестко сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения с микропористым стеклом, насыщенным металлорганическим соединением европия EuFOD (FOD=6,6,7,7,8,8,8-гептофтор-2,2-диметил-3,5-октандионат). Рассмотрено влияние допирования на изменение нелинейно-оптических свойства вещества и особенности наведения лазерно-индуцированных модификаций в таком объекте.

Цели и задачи диссертационной работы

Основными целями диссертационной работы являлись:

1. Исследование нелинейных процессов взаимодействия мощного жестко сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения с кварцевым стеклом и пористым стеклом Vусог.
2. Изучение УФ лазерно-индуцированного фоторазложения и люминесценции молекул ErFOD и EuFOD, введенных в пористое стекло Vусог.
3. Исследование особенностей нелинейного распространения фемтосекундного лазерного излучения в пористом стекле, допированном EuFOD.

Научная новизна

1. Исследован режим формирования плазменных каналов под действием жестко сфокусированных (числовая апертура $NA=0,47$) в объем кварцевой мишени фемтосекундных лазерных импульсов ($\tau=200$ фс, $\lambda=616$ нм).

2. Предложена методика определения интенсивности лазерного излучения достигаемой при жесткой фокусировке фемтосекундного лазерного излучения в объем прозрачной твердотельной мишени.

3. Определено характерное время люминесценции молекул EuFOD в пористом стекле, которое существенно отличается от времени люминесценции в растворе.

4. Обнаружено, что под действием жестко сфокусированного (числовая апертура $NA=0,25$) фемтосекундного излучения лазера на Cr:forsterite ($\tau=140$ фс, $\lambda=1,24$ мкм, $E\approx 400$ мкДж) в пористом стекле Vycor, насыщенном EuFOD ($c\approx 6\cdot 10^{18}$ см⁻³) формируются микроканалы диаметром 10 мкм и длиной 1,5 мм обладающие волноводными свойствами. Формирование микроканала сопровождается генерацией суперконтинуума, который в чистом пористом стекле при тех же условиях не наблюдается.

Практическая ценность

Практическая ценность работы в основном обусловлена возможностью создания с помощью фемтосекундного лазерного излучения протяженных волноводов в объеме допированного европием пористого стекла. Другим практическим применением результатов работы является возможность использования фемтосекундных лазерных импульсов для эффективной генерации суперконтинуума при их взаимодействии с допированным пористым стеклом.

Защищаемые положения

1. Значение интенсивности в режиме филаментации фемтосекундного лазерного излучения в объеме кварцевой мишени может быть оценено по скорости ионов, аблированных с ее задней поверхности. При фокусировке импульса лазера на красителе ($\lambda=616$ нм, $\tau=200$ фс, $E=1-6$ мкДж) линзой с числовой апертурой $NA=0,47$ значение интенсивности в филаменте не зависит от энергии лазерного импульса и составляет приблизительно $I\sim 2\cdot 10^{13}$ Вт/см².

2. Порог пробоя пористого стекла составляет $E=0,2\pm 0,05$ мкДж и совпадает со значением порога пробоя плотного кварцевого стекла при сопоставимых условиях воздействия излучения лазера на красителе ($\lambda=616$ нм, $\tau=200$ фс, числовая апертура линзы $NA=0,47$).

3. Характерное время люминесценции молекул EuFOD, возбужденных УФ излучением XeCl лазера уменьшается приблизительно в 20 раз при введении их в пористое стекло Vycor и составляет $t\approx 40$ мкс.

4. Под действием излучения фемтосекундного лазера на Cr:forsterite ($\tau=140$ фс, $\lambda=1,24$ мкм, $E\approx 400$ мкДж) сфокусированного линзой с числовой апертурой $NA=0,25$ в объем пористого стекла толщиной 1,5 мм и насыщенного молекулами EuFOD формируются микроканалы диаметром 10 мкм и длиной 1,5 мм обладающие волноводными свойствами. Формирование микроканала сопровождается развивающейся генерацией суперконтинуума.

Апробация работы и публикации

Основные результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались на следующих конференциях: LAT (Москва, Россия, 2002), LAM-X (Санкт-Петербург, Россия, 2003), FLAMN (Санкт-Петербург, Россия, 2007).

По теме диссертации опубликовано 3 работы в рецензируемых научных изданиях, 4 тезиса докладов и 2 статьи в трудах конференций.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором, либо при его непосредственном участии. Автором осуществлялось проведение и обработка данных экспериментальных исследований, а также интерпретация полученных результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем работы составляет 93 страниц, включает 42 рисунка. Список литературы содержит 78 ссылок.

Содержание работы

Во **введении** дано краткое обоснование темы диссертационной работы, сформулированы цели работы, а также основные защищаемые положения. Показана актуальность рассматриваемой в диссертации проблемы, её научная и практическая значимость.

Первая глава содержит литературный обзор, посвященный взаимодействию фемтосекундного лазерного излучения с кварцевым стеклом. Рассматриваются вопросы самоканалирования лазерного импульса, генерации суперконтинуума, лазерно-индуцируемого пробоя и формирования микромодификаций в объеме мишени. Также в обзоре литературы рассматриваются работы, посвященные лазерно-индуцированным модификациям в объеме допированных диэлектриков.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию нелинейного взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с кварцевым стеклом в условиях жесткой фокусировки лазерных импульсов в

объем мишени. Для этой цели была создана следующая экспериментальная схема (рис.1). Излучение лазера на красителе ($\lambda=616$ нм, $\tau=200$ фс, $E\sim 10$ мкДж) фокусировалось пластиковой асферической линзой с числовой апертурой $NA=0,47$ в объем кварцевого стекла. Диаметр перетяжки лазерного пучка, сфокусированного используемой линзой, составлял 1,4 мкм (FWHM), конфокальный параметр - 12 мкм. При взаимодействии лазерных импульсов с указанными выше параметрами с кварцевым стеклом в его объеме формируются плазменные каналы. Свойство лазерной плазмы рассеивать излучение, было использовано при определении ее размера. Наблюдение рассеянного плазмой в объеме мишени излучения проводилось в направлении, перпендикулярном лазерному пучку. Перенос изображения на ПЗС камеру осуществлялся 8× объективом микроскопа с числовой апертурой $NA=0,11$. ПЗС камера была синхронизована с лазерным импульсом. Для наблюдения рассеяния излучения HeNe лазера на предварительно созданной модификации мишени, пучок HeNe лазера был совмещен с пучком лазера на красителе (см. рис. 1). Разрешение используемой регистрирующей системы определялось увеличением объектива и размером пикселя ПЗС камеры.

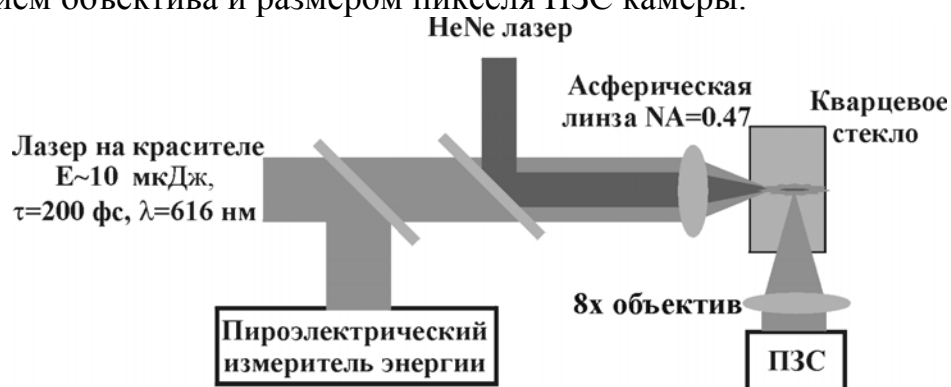


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для наблюдения лазерно-индуцируемой плазмы и остаточных модификаций в объеме кварцевого стекла.

Типичная наблюдаемая картина рассеяния на плазме излучения лазера на красителе, так же как и картина рассеяния на модифицированной области излучения HeNe лазера, представляла собой вытянутую в направлении распространения излучения светлую область (рис. 2а).

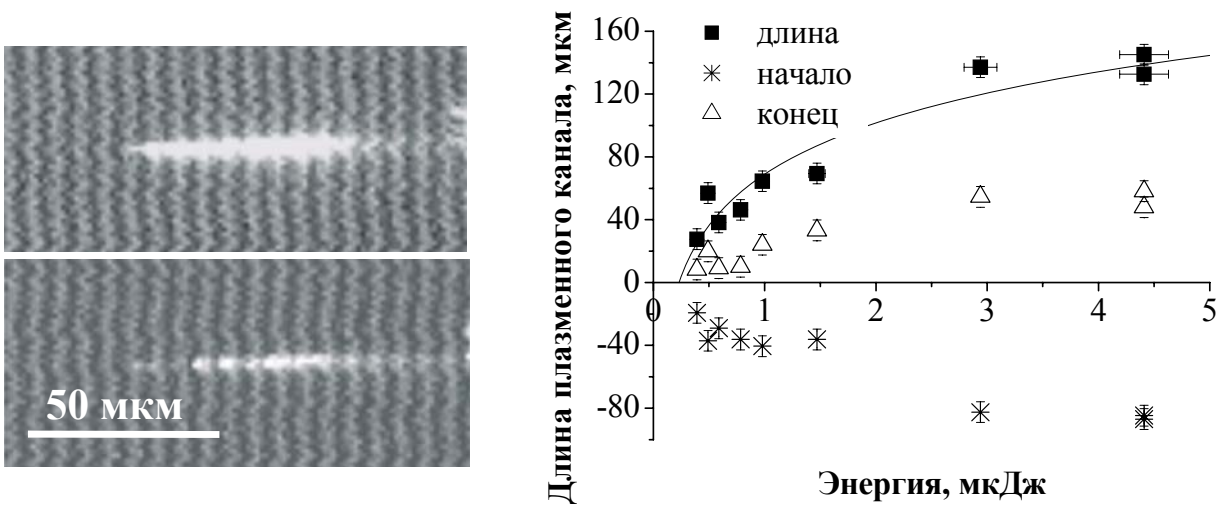
Установлено, что длина плазменного канала увеличивается с увеличением энергии лазерного импульса (рис. 2б.). Диаметр плазменного канала также возрастает от 7 до 11 нм при увеличении энергии лазерного импульса от 0,5 до 8 мкДж. Также на рисунке представлены зависимости положения начальной и конечной точки плазменного канала от энергии лазерного импульса. Вид зависимостей и значения величин хорошо совпадают с результатами численного эксперимента. Аппроксимация полученной зависимости длины плазменного канала от энергии лазерного импульса проведена с использованием известной формулы:

$$\Delta z \cong \frac{\ln(P_{in}/P_{cr})}{\beta^{(K)} I_{max}^{K-1}} = \frac{\ln(E_{in}/E_{cr})}{\beta^{(K)} I_{max}^{K-1}}, \quad (1),$$

где P_{in} - мощность лазерного импульса на входе в среду, K - число фотонов необходимых для ионизации вещества мишени, I_{max} - максимальная интенсивность лазерного излучения, E_{in} - энергия лазерного импульса на входе в среду, а $E_{cr}=P_{cr}\tau$, $\beta^{(K)}$ - коэффициент многофотонного поглощения.

Размер области, в которой происходит филаментация, определяется мощностью лазерного импульса P , уменьшающейся по мере распространения импульса в среде за счет многофотонного поглощения $\partial P/\partial z \sim \beta^{(K)} I_{max}^{K-1} P$, а филамент разрушается, когда мощность импульса становится равной критической мощности самофокусировки $P=P_{cr}$.

Определены величины E_{cr} и $\beta^{(K)} I_{max}^{K-1}$, которые составили $0,23 \pm 0,05$ мкДж и $0,021 \pm 0,002$ мкм⁻¹ соответственно, что соответствует критической мощности самофокусировки $P_{cr}=1,2 \pm 0,2$ МВт. Полученное значение хорошо согласуется с величиной $P_{cr} = \lambda^2 / 2\pi n_0 n_2 = 1,3$ МВт, рассчитанной для длины волны $\lambda=616$ нм и коэффициента нелинейного преломления $n_2 = 3 \cdot 10^{-16}$ см²/Вт.



(а) (б)

Рис. 2. а) - Профильные изображения плазменного канала (сверху) и остаточной модификации (снизу) в кварцевом стекле, б) - зависимость длины и положения плазменного канала от энергии лазерного импульса (отрицательное положение начальной точки плазменного канала соответствует ее смещению к передней поверхности мишени).

Далее во **второй главе** обсуждается предложенный нами метод определения интенсивности лазерного излучения в объеме прозрачной твердотельной мишени, основанный на определении скорости ионов лазерной

плазмы. Очевидно, что параметры лазерной плазмы в объеме (так же как и на поверхности) мишени зависят от лазерного излучения. Поскольку для лазерной плазмы в объеме прозрачных твердотельных мишеней исследований, связывающих свойства лазерной плазмы с параметрами лазерного излучения, не проводилось, мы воспользуемся результатами, полученными для плазмы на поверхности мишени. Скорость ионов лазерной плазмы вылетающих с поверхности мишени, v_i определяется энергией тепловых электронов плазмы T_e , которая в свою очередь зависит от интенсивности лазерного излучения I , $v_i \sim T_e^{1/2} \sim I^{2/9}$.

Удобным способом измерения скорости ионов являются времяпролетные измерения. В случае, когда плазменные каналы выходят на заднюю грань мишени, можно адаптировать этот метод для определения скорости ионов, вылетающих из плазменного канала. В ходе экспериментов было обнаружено, что при фокусировке лазерного пучка вблизи задней грани мишени, начиная с заглубления точки фокуса на расстоянии 50 мкм от задней поверхности мишени, плазменные каналы, вызванные неослабленным лазерным импульсом ($E=10$ мкДж), выходят на заднюю поверхность мишени.

Времяпролетные измерения скорости ионов были проведены с использованием следующей экспериментальной установки (рис. 3). Пластина кварцевого стекла была установлена как входное окно вакуумной камеры, откачанной до давления $p=2,5 \cdot 10^{-5}$ торр. Лазерное излучение фокусировалось вблизи внутренней поверхности стеклянной пластины. Вылетающие из плазменного канала ионы регистрировались с помощью микроканальная пластина (МКП). Осциллограф

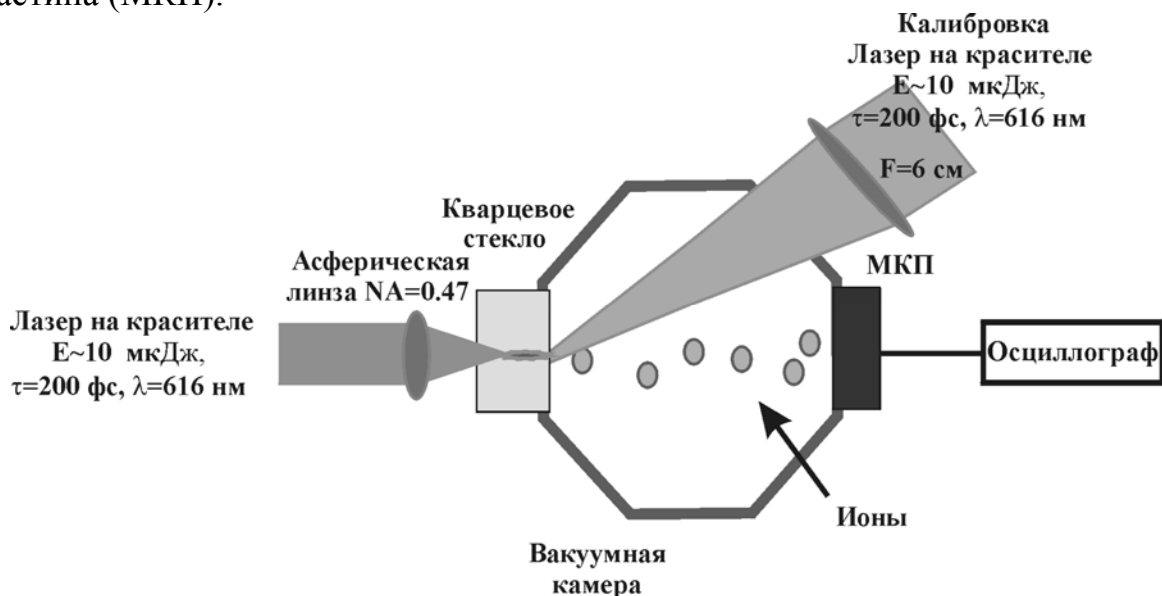


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для времяпролетного измерения скорости ионов, вылетающих из плазменного канала с задней поверхности мишени.

Определение зависимости между скоростью ионов и интенсивностью лазерного излучения осуществлялось с помощью калибровочных измерений. Для этого лазерное излучение фокусировалось на внутреннюю поверхность мишени безаберрационным объективом с фокусным расстоянием 6 см под углом 45° к нормали в пятно 3×4 мкм². Интенсивность излучения при этом определяется из отношения энергии лазерного импульса $E=10$ мкДж к длительности импульса $\tau=200$ фс и площади лазерного пятна $S \cong 10^{-7}$ см² и составляет $I \cong 4 \cdot 10^{14}$ Вт/см². Изменение интенсивности лазерного излучения на поверхности мишени достигалось с помощью нейтральных светофильтров. Скорость ионов, образующихся на поверхности мишени в результате лазерного воздействия, определялась с помощью время-пролетных измерений. Таким образом была получена зависимость скорости ионов от интенсивности лазерного излучения, которая неплохо аппроксимируется функцией $v_i = (159 \pm 3) \cdot I^{2/9}$.

В ходе экспериментов по определению скорости ионов вылетающих из плазменного канала, были измерены скорости ионов плазмы при различных заглублениях фокальной точки. Было обнаружено, что скорость ионов плазмы, а следовательно и интенсивность лазерного излучения в филаменте, практически не зависят от энергии лазерного импульса. При этом скорость ионов определяемая в начале филамента $1,5 \pm 0,1 \cdot 10^5$ м/с, выше, чем, определяемая в конце $1,35 \pm 0,04 \cdot 10^5$ м/с. Согласно калибровочной зависимости таким скоростям ионов соответствует интенсивность лазерного излучения $2,4 \pm 0,8 \cdot 10^{13}$ Вт/см² и $1,5 \pm 0,2 \cdot 10^{13}$ Вт/см² соответственно.

В **третьей главе** рассматриваются методы изготовления образцов пористого стекла, насыщенного редкоземельными ионами, а также спектральные, фотохимические и люминесцентные свойства полученных образцов. В качестве матрицы было использовано нанопористое стекло Vycor, свойства и состав которого приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и свойства пористого стекла Vycor.

Свойства пористого стекла Vycor		Состав пористого стекла Vycor	
Диаметр пор	4 ± 1 нм	SiO ₂	96.3 %
Коэффициент преломления	$n=1.33$	B ₂ O ₃	2.95 %
Объем пор	28 %	Na ₂ O	0.04 %
Плотность	1.5 г/см ³	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	0.72 %

Допирование осуществлялось путем заполнения пористого образца раствором, содержащим необходимую примесь. В качестве растворителя

использовались сверхкритический (СК) CO_2 и этанол. В чистом виде редкоземельные металлы не растворимы, поэтому для введения в поры были использованы их координационные соединения: EuFOD_3 и ErFOD_3 .

За счет карбоксильной группы CO , лиганд FOD обладает полосой поглощения в ультрафиолетовой области с максимумом на длине волны $\lambda \sim 305$ нм. Структурная формула и схема возбужденных уровней молекулы EuFOD представлены на рис. 4 и рис. 5 соответственно. Лиганду соответствуют синглетный S_1 и триплетный T_1 уровни, европию уровни f оболочки. Также для молекулы EuFOD характерен уровень переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), эта полоса обладает малой интенсивностью и не различается на спектре поглощения. Данное обстоятельство приводит к расхождениям в определении положения этого уровня. Возбуждение уровня переноса заряда может протекать напрямую $S_0 \rightarrow \text{ПЗЛМ}$, либо с триплетного уровня $T_1 \rightarrow \text{ПЗЛМ}$.

Под действием УФ излучения молекула EuFOD (также как и ErFOD) фоторазлагается и люминесцирует. Лиганд поглощает излучение УФ диапазона и переходит в первое возбужденное синглетное состояние (переход $S_0 \rightarrow S_1$), из которого благодаря интеркомбинационной конверсии переходит в триплетное состояние (переход $S_1 \rightarrow T_1$). Далее происходит перенос энергии на возбужденное состояние 5D_1 иона европия, колебательная релаксация на 5D_0 уровень и последующая люминесценция в красной области спектра (переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, где $j=0 \dots 6$) (см. рис. 5). Кроме переходов, приводящих к высвечиванию люминесценции Eu, с относительно большой вероятностью происходит безызлучательная релаксация уровней T_1 и 5D_0 , а также обратный перенос энергии от иона Eu к лиганду.

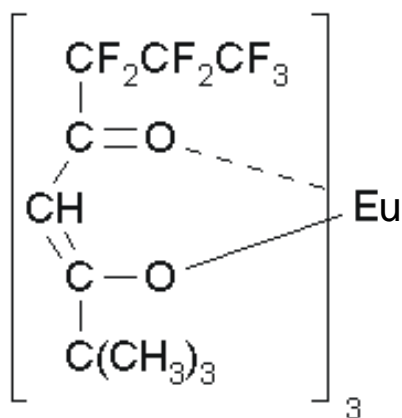


Рис. 4. Структурная формула молекулы EuFOD.

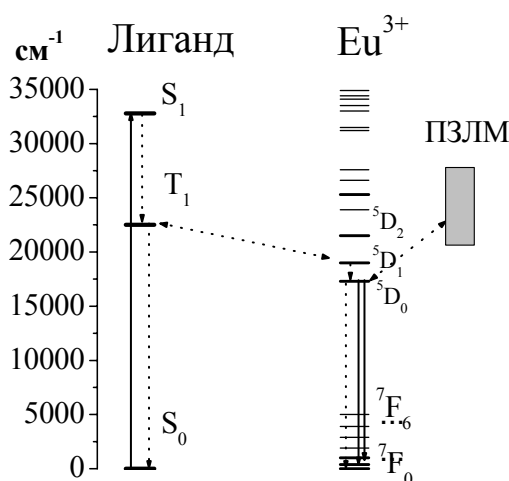


Рис. 5. Схема возбужденных уровней молекулы EuFOD.

Для исследования фотохимии и фотолюминесценции молекул ErFOD в матрице пористого стекла было использовано излучение эксимерного лазера на

ХеСl с длиной волны 308 нм (32468 см^{-1}), попадающее практически в центр полосы поглощения лиганда. О фоторазложении молекул ErFOD под действием лазерного излучения мы судили по уменьшению полосы поглощения лиганда (рис. 6а). Интенсивность лазерного излучения, падающего на образец варьировалась в диапазоне 10^5 - 10^7 Вт/см^2 . Концентрация ErFOD в образцах, используемых при исследовании фоторазложения, составляла $c=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, образцы насыщались в СК CO_2 .

На рис. 6б представлено уменьшение числа молекул ErFOD в процессе облучения образцов при различных интенсивностях лазерного излучения. При нормировке результатов предполагалось, что начальная концентрация молекул ErFOD в пористом стекле является 100 %, а отсутствие пика поглощения лиганда соответствует нулевой концентрации исходных молекул. Как видно из рисунка при интенсивности излучения $\sim 10^7 \text{ Вт/см}^2$ фотолиз протекает эффективнее, чем при интенсивностях $\sim 10^6$ и $\sim 10^5 \text{ Вт/см}^2$, для которых графики зависимостей практически совпадают. Объяснить наблюдаемое различие в скоростях фотолиза можно с точки зрения теории последовательного двухступенчатого поглощения, согласно которой молекула в возбужденном состоянии может поглотить дополнительный квант лазерного излучения и перейти в состояние с большей энергией. Количество молекул, возбуждаемых лазерным излучением через последовательное поглощение пропорционально $\sim I^2$. Таким образом, если реакция фотораспада более вероятно протекает с высокоэнергетического состояния, то квантовый выход реакции пропорционален I^2 . Максимальный квантовый выход фоторазложения составил $\gamma=4 \cdot 10^{-3}$.

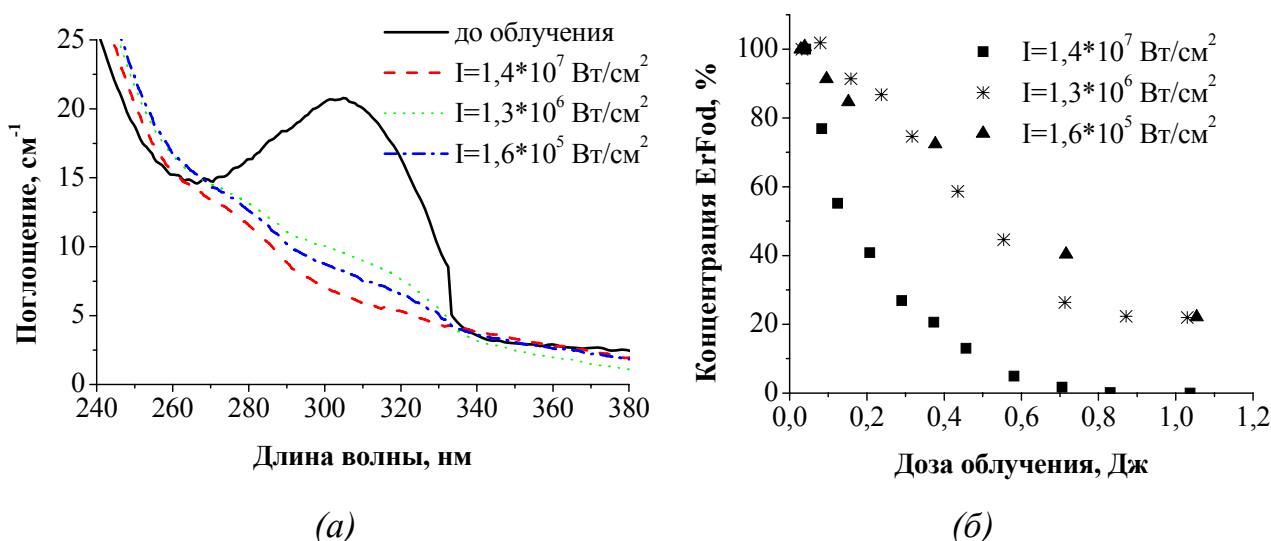


Рис. 6. а) - Изменение спектра поглощения пористого стекла, насыщенного ErFOD, при лазерном облучении, б) - зависимость распада молекул ErFOD в пористом стекле от суммарной энергии лазерных импульсов, падающих на образец.

Для измерения кинетики и оценки квантового выхода люминесценции EuFOD, введенного в пористое стекло, лазерное излучение с энергией импульса 1 мДж и длительностью импульса 50 нс фокусировалось на поверхность мишени так, что плотность лазерного излучения составляла $3 \cdot 10^{-5}$ Дж/см². Люминесценция регистрировалась с помощью фотодиода ФД-24К, который располагался перпендикулярно направлению лазерного излучения вплотную к боковой поверхности мишени. Между боковой поверхностью мишени и фотодиодом помещался светофильтр КС11 толщиной 5 мм блокирующий рассеянное пористой мишенью УФ излучение. Сигнал с фотодиода подавался на осциллограф Tektronix TDS-1012.

Сигнал фотолюминесценции EuFOD в пористом стекле, представлен на Рис. 7. Из рисунка видно, что сигнал достигает максимума в течение приблизительно 30 мкс после лазерного импульса и затем более медленно спадает. Время изменения сигнала сопоставимо с характерным временем аппаратной функции фотодиода, которая оказывает существенное влияние на вид экспериментальной зависимости. Истинная кинетика фотолюминесценции EuFOD в пористом стекле, описывается экспоненциальной функцией $x = x_0 \cdot \exp(-t/t_i)$ с характерным временем фотолюминесценции t_i . В этом случае наблюдаемый сигнал с фотодиода может быть представлен в виде:

$$y(t) = \int_0^t x_0 \cdot \exp(-t'/t_i) \cdot g_0 \cdot \exp(-(t-t')/\tau) dt' = const \cdot (\exp(-t/t_i) - \exp(-t/\tau)), \quad (2),$$

где τ – постоянная времени фотодиода, равная 20 мкс. Аппроксимируя полученную экспериментальную зависимость формулой (2) получим $t_i = 40 \pm 0.3$ мкс. Как видно из Рис. 7 график рассчитанной функции хорошо совпадает с экспериментальной зависимостью.

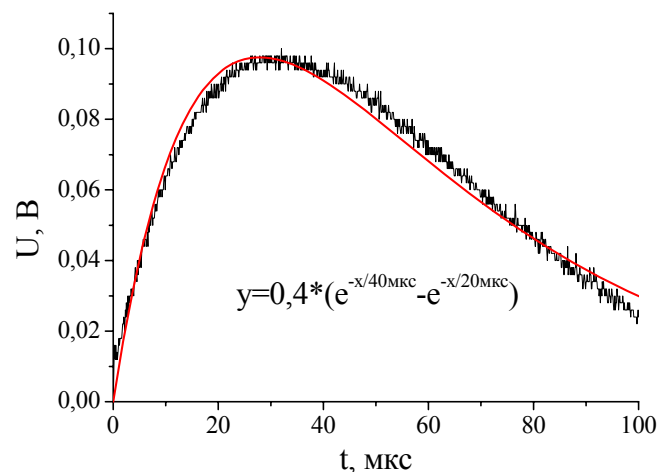


Рис. 7. Сигнал с фотодиода ФД-24К, полученный при измерении кинетики люминесценции EuFOD, импрегнированного в пористое стекло, под действием УФ лазерного излучения.

Наблюдаемый в эксперименте экспоненциальный вид динамики люминесценции EuFOD в пористом стекле аналогичен наблюдаемому ранее для порошкообразного, а также растворенного в разного рода растворителях EuFOD. Однако характерное время ($t_l \approx 40$ мкс) люминесценции EuFOD, введенного в пористое стекло, оказалось существенно меньше, чем в растворах или в порошке. Время убывания сигнала до уровня $1/e$, полученное в различных работах, варьируется от 0,15 до 0,89 мс в зависимости от растворителя и составляет 0,62 мс для сухого вещества при возбуждении люминесценции на длине волны 337 нм (29674 см^{-1}).

Увеличение скорости убывания сигнала обычно связывают с увеличением доли безызлучательной релаксации уровня 5D_0 . Для EuFOD характерны следующие каналы безызлучательной релаксации:

- передача энергии на колебательные уровни групп OH, расположенных вблизи иона Eu,
- безызлучательная релаксация с переносом заряда с лиганда на металл,
- обратный перенос энергии на триплетный уровень лиганда.

Для молекул EuFOD, введенных в пористое стекло, возможно увеличение числа групп OH вблизи иона европия, за счет взаимодействия молекулы со стенками поры, которые при нахождении стекла Vucog в воздушной атмосфере «покрыты» монослоем групп OH.

Безызлучательная релаксация с переносом заряда с лиганда на металл, а также обратный перенос энергии возбуждения на триплетный уровень лиганда зависят от температуры. Оценим повышение температуры пористого стекла вследствие нагрева лазерным излучением по формуле:

$$\Delta T = \frac{E}{ct} = \frac{10^{-3} \text{ Дж}}{0.75 \text{ Дж/г} \cdot \text{град} \cdot 1.35 \cdot 10^{-4} \text{ г}} \cong 10 \text{ град}, \quad (3),$$

где E - поглощенная энергия лазерного импульса, $c = 0.18 \text{ кал/г} \cdot \text{град} = 0.75 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$ - теплоемкость пористого стекла, $m = S \Delta l \rho$ - масса пористого стекла, поглощающего лазерное излучение, $S = 0.03 \text{ см}^2$ - площадь лазерного пятна, $\Delta l = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ - толщина приповерхностного слоя, в котором происходит поглощение лазерного импульса, $\rho = 1.5 \text{ г/см}^3$ - плотность пористого стекла. Согласно литературным данным, повышение температуры на 10 градусов приводит к уменьшению характерного времени люминесценции на 20 мкс. Таким образом, температурное тушение не может объяснить столь быстрого затухания сигнала люминесценции EuFOD в пористом стекле. Однако нельзя исключать, что при нахождении молекулы в поре уровень переноса заряда и триплетный уровень лиганда смещаются так, что безызлучательная релаксация протекает более эффективно.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию нелинейного взаимодействия мощного фемтосекундного лазерного излучения с пористым стеклом, допированным молекулами EuFOD.

Оценка влияния пористой структуры на взаимодействие мощного фемтосекундного лазерного излучения с допированным пористым стеклом, была проведена посредством сравнения порогов пробоя для не допированного пористого стекла и кварцевого стекла. В условиях жесткой фокусировки лазерного излучения, из-за рассмотренных выше сложностей точного определения интенсивности лазерного излучения, под порогом пробоя обычно полагают значение энергии лазерного импульса, выше которого регистрируется оптический пробой. Определение порога пробоя в прозрачном пористом материале обычно проводится путем измерения зависимости величины прошедшей через образец энергии от падающей, пробой мишени сопровождается резким уменьшением пропускания.

Рассеяние излучения на пористой структуре может ограничить значение интенсивности, достигаемой в точке фокуса в объеме пористого стекла, и привести к увеличению величины энергии лазерного импульса, при которой достигается пробой мишени. Кроме того, в пористых мишенях возможно увеличение локального поля в порах. Такое увеличение локальной интенсивности поля может привести к снижению порога пробоя пористого стекла по сравнению с кварцевым. Оценки, проведенные в диссертационной работе показывают, что в пористом стекле $V_{усог}$ локальная интенсивности поля световой волны увеличивается в 1,5 раза.

В нашем случае, в условиях жесткой фокусировки фемтосекундного лазерного излучения в объем пористого стекла, уменьшение пропускания наблюдалось при энергии лазерного импульса $E \approx 0,2$ мкДж. Пробой кварцевого стекла был зафиксирован при таком же значении энергии импульса. Следовательно, можно сделать вывод, что в условиях эксперимента локальное усиление поля в порах компенсируется рассеянием лазерного излучения на пористой структуре.

Кроме того, взаимодействие мощного лазерного излучения с пористым стеклом, допированным EuFOD, определяется нелинейными свойствами вводимой в поры молекулы. Определение коэффициента нелинейного преломления n_2 пористого стекла, допированного EuFOD, осуществлялось на основании измерения уширения спектра лазерного импульса, возникающего в результате процесса фазовой самомодуляции (ФСМ). Ширина спектра лазерного импульса, испытавшего ФСМ, определяется значением n_2 и может быть выражена формулой:

$$\Delta\omega^2 = [1 + (2kn_2Iz)^2] \Delta\omega_0^2, \quad (4),$$

где $\Delta\omega_0$ и $\Delta\omega$ - среднеквадратичные ширины спектров лазерного импульса до и после распространения в мишени, k - волновое число, I - интенсивность лазерного излучения и z - длина среды.

Для регистрации уширения спектров лазерного импульса в условиях ФСМ при распространении в мишени была использована следующая

экспериментальная установка. Излучение лазера на Cr:forsterite ($\tau=140$ фс, $\lambda=1,24$ мкм, $E\approx 40$ мкДж) фокусировалось линзой с фокусным расстоянием $F=63$ см и направлялось на кристалл LBO толщиной 5 мм для преобразования во вторую гармонику. После преобразования лазерное излучение фокусировалось в пористое стекло насыщенное EuFOD. Основное излучение блокировалось фильтром СЗС-25. Излучение на выходе из мишени собиралось линзой, ослаблялось нейтральными светофильтрами и направлялось на волоконный спектрометр Solar ТП. Каждый полученный спектр усреднялся по 7 лазерным импульсам. Концентрация EuFOD в пористом стекле составляла $c=6\cdot 10^{18}$ см⁻³, насыщение осуществлялось в спиртовом растворе.

Было обнаружено, что спектры лазерных импульсов после распространения в пористом стекле, насыщенном EuFOD, и чистом пористом стекле уширены относительно исходного. При этом ширина спектра лазерного импульса (FWHM) в допированном стекле ($\Delta\lambda_{PG+EuFOD} \cong 16$ нм) больше, чем в чистом ($\Delta\lambda_{PG} \cong 11$ нм). Кроме того, спектр импульса на выходе из допированного пористого стекла смещен в красную область. Несимметричное относительно центральной частоты исходного импульса смещение частоты характерно для сред с релаксирующей нелинейностью.

Поскольку интенсивности лазерного излучения и толщина образцов были одинаковы для обоих образцов, то, исходя из формулы (4) было определено отношение коэффициентов нелинейного преломления для допированного EuFOD $n_2^{PG+EuFOD}$ и чистого пористого стекла $n_2^{PG} : n_2^{PG+EuFOD} / n_2^{PG} \cong 1,6$. Полагая, что нелинейное преломление для чистого пористого стекла совпадает с нелинейным преломлением для кварцевого стекла $n_2^{PG} = n_2^{SiO_2} = 3\cdot 10^{-16}$ см²/Вт, получим $n_2^{PG+EuFOD} = 4,8\cdot 10^{-16}$ см²/Вт для пористого стекла, допированного EuFOD.

Двухфотонное поглощение спиртового раствора ($c=5\cdot 10^{19}$ см⁻³) EuFOD, определенное на основании зависимости коэффициента пропускания образца от интенсивности лазерного излучения, составило $\beta = 7 \pm 3\cdot 10^{-13}$ см/Вт² на длине волны $\lambda=0,62$ мкм.

Исследование воздействия мощного фемтосекундного лазерного излучения на пористое стекло, насыщенное EuFOD, осуществлялся с помощью фемтосекундного лазера на Cr:forsterite ($\tau=140$ фс, $\lambda=1,24$ мкм, $E\approx 400$ мкДж). Излучение лазера фокусировалось в объем пористого стекла, насыщенного EuFOD, линзой с фокусным расстоянием $F=3$ см и числовой апертурой $NA=0,25$. В эксперименте использовались образцы допированного EuFOD (концентрация EuFOD составляла $c=6\cdot 10^{18}$ см⁻³) и чистого пористого стекла. Необходимо отметить, что мощность лазерного импульса составляла $P=3$ ГВт и существенно превышала критическую мощность самофокусировки в допированном пористом стекле $P_{cr}=\lambda^2/2\pi n_0 n_2=4$ МВт.

Структура модификаций в объеме мишени, вызванных лазерным облучением образца, была исследована с помощью микроскопа Micros MC с

объективом 40x $NA=0,65$. При однократном облучении одной точки пористого стекла, насыщенного EuFOD, в объеме мишени наблюдались модификации поверхности диаметром 4 мкм (рис. 8а). При многократном облучении (~500 импульсов) одной точки мишени были обнаружены ровные четкие каналы, проходящие через всю мишень толщиной $l=1,5$ мм. Диаметр каналов на поверхности составляет приблизительно $d=12$ мкм (рис. 8б,в). Изображение начальной точки канала, полученного при многоимпульсном облучении, с помощью сканирующего электронного микроскопа (аналогичное рис. 8б) представлено на рисунке 8г.

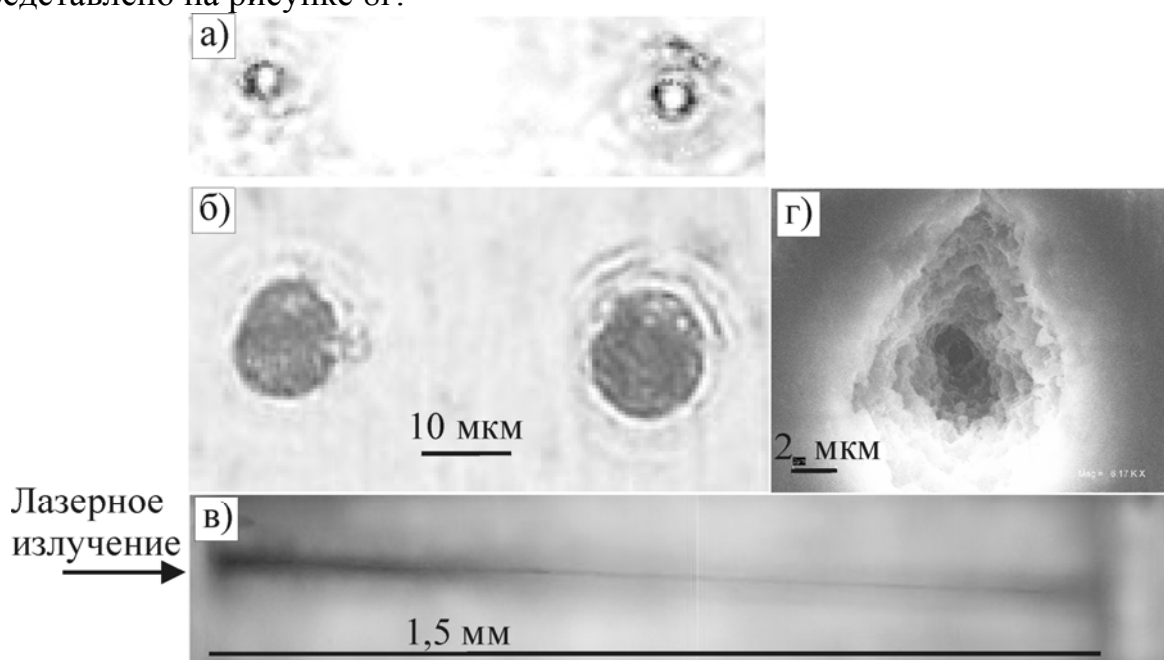


Рис. 8. а) - Фотография лазерно-индуцированных модификаций поверхности допированного пористого стекла, вызванных одним лазерным импульсом, б) – 500 лазерными импульсами, в) – фотография профиля модифицированной области, иницируемой 500 лазерными импульсами, г) – изображение лазерно-индуцируемой модификации поверхности вызванной 500 лазерными импульсами, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Полученные каналы обладают волноводными свойствами, Излучение HeNe лазера ($\lambda=632$ нм) распространяется в полученном канале в волноводном режиме (рис. 9). Расходимость лазерного излучения на выходе из волновода составляет 1/60.

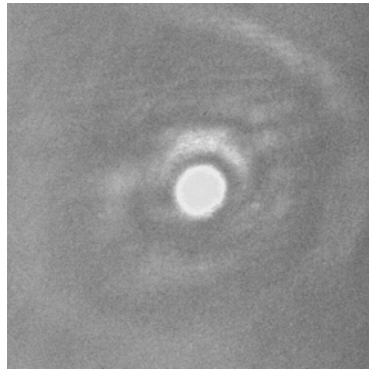


Рис. 9. Фотография пучка HeNe лазера после распространения в лазерно-индуцированном канале.

Одновременно с формированием микроканала в допированном пористом стекле наблюдается генерация суперконтинуума. В экспериментах генерация суперконтинуума наблюдалась не сразу, а возникла постепенно по мере последовательного облучения одной точки мишени. В течение первых 10 импульсов на выходе из мишени наблюдалось голубое свечение (рис. 10а). На этом рисунке так же представлены линии излучательных переходов ионов Eu^{II} и Eu^{I} и отмечено положение третьей гармоники $\text{Cr}:\text{forsterite}$ лазера. Как видно из рисунка, наблюдаемое в эксперименте свечение является суперпозицией люминесценции ионов Eu^{II} и Eu^{I} и третьей гармоники. Спектр, регистрируемый на выходе из чистого пористого стекла, более узкий и, является третьей гармоникой основного излучения (см. рис. 10а). По мере облучения одной точки мишени в спектре излучения на выходе из допированной мишени появляется суперконтинуум (рис. 10б). При этом в чистом пористом стекле при тех же условиях облучения суперконтинуум не наблюдался.

В спектрах суперконтинуума, генерируемого в кварцевом стекле или других прозрачных мишенях сигнал постепенно спадает по мере удаления от длины волны лазерного излучения. Спад спектральной мощности, наблюдаемый в наших экспериментах, более медленный, подобный вид сигнала характерен скорее для суперконтинуума, генерируемого в микроструктурированных волокнах. Кроме того, в спектре суперконтинуума отчетливо видна широкая полоса с максимумом на длине волны 450 нм. Наличие этой полосы может быть связано с люминесценцией кислород-дефицитных центров в стекле. Мы полагаем, что при мощном лазерном воздействии на пористое стекло формируются такие центры люминесценции, что и приводит к наблюдаемым особенностям суперконтинуума. Эти особенности суперконтинуума, однако, требуют дополнительного исследования.

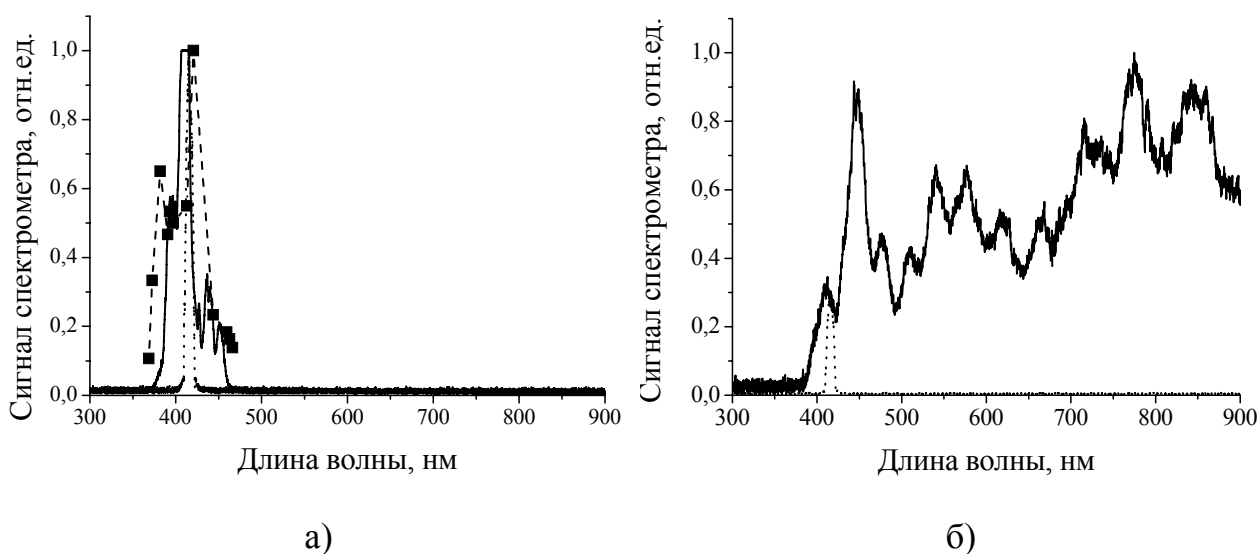


Рис. 10. Сигнал спектрометра на выходе из пористого стекла, допированного EuFOD (сплошная линия): сверху - наблюдаемый в начале облучения (квадратными маркерами указаны линии излучения ионов европия); снизу - наблюдаемый после облучения одной точки мишени ~500 лазерными импульсами. Сигнал спектрометра на выходе из чистого пористого стекла отображен пунктирной линией.

Наблюдаемый эффект генерации суперконтинуума в пористом стекле, допированном EuFOD, связан с формированием нитевидных модификаций. При распространении излучения в канале увеличивается длина взаимодействия лазерного импульса с мишенью, и как следствие повышается эффективность генерации суперконтинуума. Такой механизм генерации континуума подтверждается и тем, что суживание спектра наблюдается не сразу, а по мере облучения одной точки мишени.

Микроканал, по нашим предположениям, формируется следующим образом. Под действием первого лазерного импульса формируется приповерхностная модификация показателя преломления мишени, обладающая волноводными свойствами. Так что следующий лазерный импульс распространяется в наведенном волноводе и модифицирует мишень уже в объеме. Таким образом, волновод постепенно «прорастает» от передней до задней грани мишени.

В **Заключении** перечислены основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе:

- Создана экспериментальная схема для исследования процесса нелинейного взаимодействия низкоэнергетических ($E < 10$ мкДж) фемтосекундных ($\tau = 200$ фс) импульсов лазера на красителе ($\lambda = 616$ нм) в

условиях жесткой фокусировки ($NA=0,47$) лазерного излучения в объеме прозрачной твердотельной мишени.

- Установлено, что под действием лазерного импульса с энергией выше $E>0,2$ мкДж в мишени формируется нитевидный плазменный канал. В диапазоне энергий 0,2-5 мкДж длина и ширина плазменного канала, индуцируемого в объеме кварцевого стекла фемтосекундным лазерным импульсом, растет при увеличении энергии лазерного импульса.

- Предложена методика, позволяющая на основании измерения скорости лазерно-индуцированных ионов в результате выхода плазменного канала на заднюю поверхность твердотельной мишени оценивать интенсивность лазерного излучения в объеме прозрачной мишени. Установлено, что в диапазоне энергии лазерного импульса от 1 до 6 мкДж величина интенсивности не зависит от энергии лазерного импульса и составляет $2,4\pm 0,8\cdot 10^{13}$ Вт/см².

- Установлено, что порог пробоя микропористого стекла Vucor (объем пор - 28 %, диаметр пор - 4 нм) в условиях жесткой фокусировки излучения фемтосекундного лазера на красителе совпадает со значением порога пробоя плотного кварцевого стекла в тех же условиях и его значение равно $E=0,2\pm 0,05$ мкДж.

- Изучены фотолюминесценция и фоторазложение молекул ErFOD и EuFOD, введенных в микропористое стекло Vucor, возникающие под действием УФ излучения эксимерных лазеров на XeCl ($\lambda=308$ нм, $\tau=50$ нс) и KrF ($\lambda=248$ нм, $\tau=10$ нс). Установлено что фоторазложение молекул ErFOD в пористом стекле более эффективно при длине волны облучения 308 нм, чем при 248 нм. При увеличении интенсивности лазерного излучения квантовый выход фоторазложения усиливается. Максимальный квантовый выход составил $\gamma=4\cdot 10^{-3}$.

- Обнаружено, что характерное время люминесценции для молекул EuFOD в порах $t_l\approx 40$ мкс оказалось значительно меньше, чем для молекул в растворах $t_l=150-890$ мкс. Оценен квантовый выход люминесценции EuFOD $k = 4\cdot 10^{-4}$.

- Измерен коэффициент нелинейного преломления пористого стекла, допированного EuFOD ($c\approx 6\cdot 10^{18}$ см⁻³), который для излучения на длине волны второй гармоники лазера на Cr:forsterite составил величину $n_2 \approx 5\pm 1\cdot 10^{-16}$ см/Вт².

- Под действием фемтосекундного излучения лазера на Cr:forsterite ($\tau=140$ фс, $\lambda= 1,24$ мкм, $E\approx 400$ мкДж), при фокусировке лазерного импульса линзой с числовой апертурой $NA=0,25$ в пористом стекле Vucor, насыщенном EuFOD ($c\approx 6\cdot 10^{18}$ см⁻³), формируются микроканалы диаметром 10 мкм и длиной 1,5 мм обладающие волноводными свойствами. Формирование микроканала сопровождается генерацией суперконтинуума, который в чистом пористом стекле при таких же условиях не наблюдается.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Chutko E.A., Gordienko V.M., Mikheev P.M., Savelev A.B., Shashkov A.A., Volkov R.V. "Microstructuring and ablation of the targets by femtosecond laser radiation", Book of Abstracts of 11 Intern. Conf. Laser Physics Workshop 2002, p.257.
2. Chutko E.A., Gordienko V.M., Kirillov B.A., Lachko I.M., Magnitskii S.A., Savel'ev A. B., Shashkov A.A. and Volkov R.V., "Self-channeling of femtosecond visible laser pulse with microjoule energy and micromodification in transparent target", SPIE Proc., **5121** 126-133 (2003).
3. Chutko E.A., Gordienko V.M., Kirillov B.A., Magnitskii S.A., Mikheev P.M., Savel'ev A. B., Shashkov A.A. and Volkov R.V., "Ablation and microstructuring of the targets by ultrashort laser radiation", Laser Physics, **13(7)**, 1-6 (2003).
4. Chutko E.A., Tsykina S.I., Gordienko V.M., Shashkov A.A., Bagratashvili V.N., "Laser photolysis of Er organometalics impregnated with supercritical CO₂ into nanoporous glass", Book of Abstracts of 10 Intern. Conf. Laser Assisted Microtechnology 2003, p.25.
5. Chutko E.A., Tsykina S.I., Sviridova A.A., Bagratashvili V.N. "Laser photolysis of Er organometalics impregnated into Vycor glass with supercritical CO₂", SPIE Proc., **5399** 115-120 (2004).
6. Баграташвили В.Н., Волков Р.В., Гордиенко В.М., Макаров И.А., Цыпина С.И., Чутко Е.А., Шашков А.А. "Фемтосекундный пробой в пористом и кварцевом стекле в условиях острой фокусировки лазерного излучения" Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия, **6** 33-36 (2006).
7. Chutko E.A., Bagratashvili V.N., Gordienko V.M., Djidjoev M.S. "B-diketonate of europium (EuFOD₃) confined in microporous glass: UV laser induced luminescence kinetics and quantum yield", Book of Abstracts of Intern. Conf. Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies 2007, p.110.
8. Chutko E.A., Bagratashvili V.N., Gordienko V.M., Makarov I.A. "Supercontinuum generation and micromodifications in porous glass doped with EuFOD₃ induced by femtosecond Cr:forsterite laser", Book of Abstracts of Intern. Conf. Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies 2007, p.31.
9. Bagratashvili V.N., Chutko E.A., Gordienko V.M., Makarov I.A., Timofeev M.A. "Femtosecond Cr:forsterite laser induced formation of waveguides and generation of supercontinuum in Eu doped nanoporous glass", Laser Physics Letters, **5(9)** 671-675 (2008).