

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Akvilė Bunkevičiūtė

ŠVIOSOS GIJŲ LIUMINESCENCIJA NELEGIRUOTOSE LAZERINĖSE TERPĖSE

Magistro studijų baigiamasis darbas

Lazerinės fizikos ir optinių technologijų studijų programa

Studentas

Akvilė Bunkevičiūtė

Leista ginti

2021-05-18

Darbo vadovas

Prof. dr. Mikas Vengris

Instituto direktorius

Prof. dr. Aidas Matijošius

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas	2
1 Literatūros apžvalga	4
1.1 Liuminescencija	4
1.1.1 Liuminescenciniai centrai	5
1.1.2 Liuminescencijos žadinimas optinės gijomis	9
1.2 Lazerinių kristalų gardelių defektai.....	10
1.2.1 Al_2O_3 - Safyras	10
1.2.2 $Y_3Al_5O_{12}$ - Itrio Aliuminio Granatas (YAG).....	15
1.3 Pagrindinės lazerinių kristalų priemaišos.....	18
1.3.1 Chromas (Cr)	18
1.3.2 Geležis (Fe)	19
1.3.3 Titanas (Ti).....	20
1.3.4 Europis (Eu)	21
1.3.5 Neodimis (Nd)	23
2 Tyrimo metodai	25
2.1 Spektrų matavimas	25
2.2 Matavimai su laiko skyra.....	25
2.2.1 Globalinė duomenų su laikine skyra analizė	27
3 Pagrindiniai rezultatai ir jų aptarimas	28
3.1 Safyras.....	28
3.2 YAG	32
3.3 KGW	35
Išvados	37
Literatūros sąrašas	38
Santrauka	42
Summary	43

Įvadas

Kristalinių medžiagų savybėms didelę įtaką turi įvairios priemaišos ir defektai. Nuo jų gali priklausyti medžiagos elektrinis laidumas, fotolaidumas, mechaninis tvirtumas, skaidrumas ir liuminescencija. Lazerinėse sistemose naudojami sintetiniai kristalai pasižymi aukšta kokybe lyginant su gamtoje aptinkamais natūraliais kristalais, tačiau auginimo metu ne visada pavyksta kontroliuoti visas kristalo auginimo sąlygas - dėl to formuojasi kristalinės gardelės defektai. Defektus taip pat galima sukurti apšviečiant medžiagą intensyviu didelės energijos dalelių srautu. Bendru atveju, defektų bei priemaišų kiekis priklauso nuo pradinių medžiagų grynumo ir kristalų auginimo kameros paruošimo - joje negali būti jokių pašalinių medžiagų. Tačiau priemaišos į kristalus gali būti įterpiamos tyčia, kad būtų sukuriamos norimos optinės ir elektrinės savybės. Pavyzdžiui, tokiu būdu sukuriamos energijos lygmenų sistemos lazerinėse terpėse.

Lazerinėse sistemose naudojamuose kristaluose dėl defektų ir nespindulinių šuolių dalis kaupinimo spinduliuotės visada virsta šiluma, kuri turi būti pašalinama. Kristaluose esančios priemaišos taip pat gali sugerti spinduliuotę ir dėl to kaisti bei pažeisti pačią medžiagą - visa tai savo ruožtu turi įtakos ir medžiagos optiniam atsparumui bei ilgaamžiškumui. Siekiant išvengti šių nepageidaujamų reiškinių atliekami kristalų tyrimai, kurių metu galima nustatyti priemaišų kiekį ir taip įvertinti lazerinės terpės kokybę.

Šiame darbe priemaišų ir defektų tyrimui naudojama liuminescencijos spektroskopija. Atliekant liuminescencijos spektro analizę, galima nustatyti kokiais jonais medžiaga yra legiruota, stebėti gardelės defektus, kurie turi spindulinius šuolius, bei kokiomis nepageidaujamomis priemaišomis lazerinė terpė yra užteršta. Pasitelkus kinetinės spektroskopijos metodus galima įvertinti medžiagoje egzistuojančius energijos pernašos mechanizmus, sąryšį tarp defektų ir priemaišų būsenų.

Liuminescenciją kristalinėse terpėse pasirinkta žadinti generuojant optines gijas. Šis metodas yra pranašesnis už įprastai atliekamus katodoliuminescencijos ir rentgenoliuminescencijos eksperimentus, kurie reikalauja specialių spinduliuotės šaltinių, vakuuminės kameros ir brangių optinių komponentų, o optinių gijų žadinimui užtenka femtosekundinio lazerio pluošto, kurį lengva valdyti ir tam nereikia specialios optikos. Be to, tiriant medžiagos optines savybės geriau naudoti optinį sužadinimą. Žadinant optines gijas, atsiranda galimybė sužadinti kristalinę terpę ne tik paviršiuje, bet ir tūryje ir iš ten surinkti liuminescencijos spektrus. Juose stebimos smailės padeda identifikuoti medžiagoje esančias priemaišas, o signalų gesimo kinetikos leidžia įvertinti priemaišų įtaką kristalo optinėms savybėms ir lyginti skirtingų gamintojų bandinius.

Darbo tikslas:

- Atlikti optinės gijos indukuotos liuminescencijos spektrinius ir laikinius tyrimus populiariose lazerinėse terpėse: *YAG*, Al_2O_3 , *KGW*. Įvertinti metodo tinkamumą tirti lazerinių kristalų optinę kokybę.

Darbo uždaviniai:

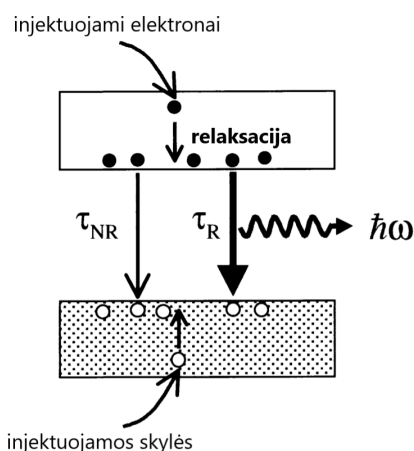
- Išmatuoti skirtingų gamintojų kristalų liuminescencijos spektrus indukuojant optines gijas skirtinguose nelegiruotuose lazeriniuose kristaluose *YAG*, Al_2O_3 , *KGW*.
- Išmatuoti ir ištirti kristalų liuminescencijos laikines priklausomybes.
- Apibendrinti rezultatus, įvertinant gija indukuotos liuminescencijos metodikos tinkamumą nelegiruotų kristalų defektų tyrimui.

1 Literatūros apžvalga

1.1 Liuminescencija

Liuminescencija - fotono išspinduliavimas elektronui grįžtant iš sužadintos būsenos į pagrindinę. Lazerinėse terpėse liuminescenciją lemia medžiagoje esančios priemaišos, trumpai gyvuojantys gardelės defektai, krūvio pernašos reiškiniai ir t.t. Liuminescenciją galima žadinti įvairiais būdais: įvairaus bangos ilgio fotonais, įgreitintais elektronais, didelės energijos pluoštais ir pan. Dažniausiai ji generuojama naudojant sugertos šviesos energiją (fotoluminescencija), žadinant įgreitintų elektronų pluoštu (katodoluminescencija), Rentgeno spinduliuote (rentgenoluminescencija) ir t.t.

Medžiagose elektronai gali egzistuoti tik tam tikruose energetiniuose lygmenyse t.y. sistemos energija yra kvantuota. Tarp šių lygmenų elektronai gali pereiti iš vienos kvantinės būsenos į kitą išspinduliuodami arba sugerdami fotoną. Išspinduliuotas fotonas dažniausiai yra ilgesnio bangos ilgio nei sugertas. Energijų skirtumas tarp sugerto ir išspinduliuoto fotono yra vadinamas Stokso poslinkiu.



1 pav. Liuminescencijos generavimo principinė schema kietuose kūnuose. τ_{NR} ir τ_R atitinkamai yra nespindulinės ir spindulinės relaksacijos trukmės. [1]

Kietuose tiesiatarpiuose kūnuose liuminescencijos žadinimo principas pavaizduotas 1 paveikslėlyje. Fotonas yra išspinduliuojamas tuo atveju, kai elektronas iš sužadintos būsenos relaksuoja į pagrindinėje būsenoje esantį tuščią lygmenį ir rekombinuoja su skylė. Kad tai būtų įmanoma, visų pirma turime injektuoti elektronus ir skylės t.y. sužadinti medžiagą išoriniu šaltiniu ir sukurti elektrono ir skylės porą. Jei žemesnis lygmuo yra netuščias, fotonas negali būti išspinduliuotas dėl Pauli draudimo principo, kuris neleidžia turėti dviejų elektronų tame pačiame lygmenyje [1].

Kietuose kūnuose liuminescenciją galima žadinti įvairiais būdais [2], pavyzdžiui:

1. Fotoluminescencija (FL) - žadinama fotonais;
2. Katodoluminescencija (KL) - žadinama įgreitintų elektronų pluoštu;
3. Radioluminescencija (RL) - žadinama α dalelių, protonų, γ arba neutroninės spinduliuotės srautu.

4. Elektroliuminescencija (EL) - žadinama elektros srove.

Žadinimo būdas pasirenkamas pagal tiriamą medžiagą. Reikia atkreipti dėmesį į medžiagos draustinės energijos tarpą ir kokios informacijos norėtume gauti iš bandinio.

Bandinį galima žadinti selektyviai t.y. pasirenkant tokią žadinimo energiją, kuri atitinka liuminescencinio centro sugerties energiją. Tokiu būdu gaunama informacija apie spindulinius šuolius iš pasirinkto lygmens. Taip pat galima stebėti apie energijos pernašą iš žadinamo lygmens. Tokiems eksperimentams naudojami derinamo bangos ilgio lazeriai.

Žadinant spinduliuote, kurios energija viršija draustinės energijos tarpą, sukuriama elektronas laidumo juostoje ir skylė valentinėje juostoje. Defektai ir priemaišos gali pagauti šiuos dar nespėjusius rekombinuoti krūvininkus ir tokiu būdu sužadina visus energetinius lygmenis, kurie yra kristalo draustinės energijos tarpe.

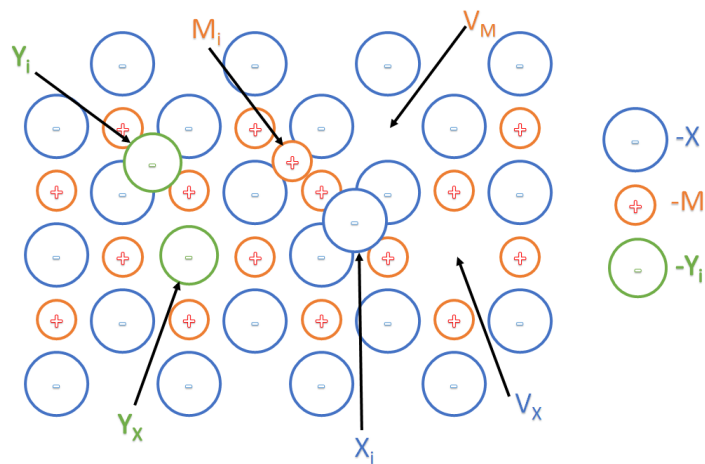
1.1.1 Liuminescenciniai centrai

Defektai ir priemaišos turi nemažą poveikį kietojo kūno savybėms. Jie gali paveikti medžiagos optines, elektrines ir mechanines kūno savybes. Taip pat paveikia ir jo ilgaamžiškumą. Tam tikri defektai kristaluose yra pageidautini. Pavyzdžiui, visuose puslaidininkiuose elektronus ir skylės sukuria priemaišos. Priemaišos yra donoriai (kuria elektronus) ir akceptoriniai (kuria skylės). Be to, legiruojant kristalus retųjų žemių ir pereinamųjų metalų jonais, galime sukurti lazerinius kristalus. Defektai ir priemaišos taip pat gali turėti ir neigiamos įtakos: mažina mechaninį atsparumą, o gali sukurti papildomą energijos sugertį.

Taškiniai defektai dažniausiai atsiranda kristalui augant. Ypač jei kristalizacija vyksta greitai. Taip pat defektai gali atsirasti bandinį apšvietus didelės energijos dalelėmis arba kita intensyvia spinduliuote. Taškiniai defektai - tai grynoje kristalinėje gardelėje esanti vakansija arba ne vietoje atsiradęs tarpmazginis atomas [3]. 2 paveikslėlyje pateikti taškiniai defektai kristalinėje gardelėje, sudarytoje iš dviejų atomų X ir M. V_M ir V_X nurodo atitinkamai katijono ir anijono vakansijas. M_i ir X_i tarpmazginiai atomai.

Pradinės medžiagos kristalų, kurios yra skirtos sukurti kristalinę medžiagą beveik visada nebūna visiškai grynos. Jei medžiagoje pasitaiko nepageidautinų ar atsitiktinių atomų, tai juos laikome priemaišomis. Tam tikri atomai įterpiami tyčia, pavyzdžiui, kuriant lazerinius kristalus. Priemaiša Y kristalinėje gardelėje gali pakeisti kristalinės gardelės X atomą ir tapti pakeistiniu atomu Y_X arba tapti tarpmazginiu atomu Y_i (2 pav.).

Liuminescencija kietuose kūnuose gali egzistuoti ne vien dėl defektuose gali pagautų laisvųjų krūvininkų, bet ir dėl susiformavusių surištųjų eksitonų (ang. STE - *Self-trapped exciton*). Eksitonai - tai elektriškai neutrali skylės ir elektrono pora, kuri susikuria žadinant medžiagą didelės energijos spinduliuote. Jei susikūrusi elektrono ir skylės pora turi stiprų elektroninį-fononinį ryšį, aplink juos susidaro tankus fononų debesėlis, kuris neleidžia eksitonui laisvai judėti kristalo gardelė. Tokie eksitonai deformuoja gardelę ir kristale elgiasi kaip defektas.



2 pav. Taškiniai defektai kristalinėje medžiagoje.

Tokie eksitonai yra vadinami surištaisiais eksitonais [4].

Dažniausiai pasitaikančios priemaišos lazeriniuose kristaluose yra pereinamųjų ir retųjų žemių metalų atomai. Lazerinėse matricose tokie metalai yra vadinami aktyvatoriais, kadangi jų dėka medžiagoje sukuriama tokia energetinių lygmenų struktūra, kad pasiekama užpildos apgraža.

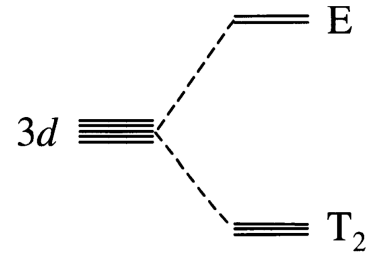
Be jau aptartų taškinių defektų kristalinė gardelė gali turėti jos kristalui nebūdingų atomų priemaišų. Tai jonai, kurie idealioje kristalinėje gardelėje neturėtų egzistuoti. Pagrindinės optiškai aktyvios joninių kristalų priemaišos yra pereinamųjų metalų ir lantanoidų.

Optiškai aktyvūs kristalinės gardelės defektai gali sukurti papildomus energetinius lygmenis draustinės juostos tarpe. Šie draustiniėje juostoje esantys energijos lygmenys gali egzistuoti beveik nesąveikaudami su kristalo būsenomis, t.y. tokie taškiniai defektai yra lyg kristale įstri-gę izoliuoti atomai. Juos galima sužadinti, ir jiems būdingas atskiras nuo kristalo sugerties spektras. Sužadinus šiuos atomus, jų grįžimas į pagrindinę būseną gali vykti tiek spinduliniu (liuminescencija), tiek nespinduliniu (energija virsta šiluma) būdu.

Patalpinus laisvuosius jonus į kristalinę gardelę, optinės jų savybės yra modifikuojamos dėl kristalinės gardelės poveikio. Jei sąveika su gardele yra silpna, sugerties ir spinduliavimo spektrai išlieka diskretūs, tačiau galimas šioks toks dažnio pokytis. Jei sąveika su kristaliniu lauku stipri, spinduliavimo dažnis gali žymiai pasikeisti, o spektras palyginus su laisvųjų jonų gali labai išplisti [1].

Pereinamieji metalai (geležies grupės) priskiriami periodinės lentelės ketvirto periodo elementai, esantys po Ca (kalcio). Geležies grupės metalų jonai turi neužpildytą 3d sluoksnį, kurio 3d orbitalėse gali būti nuo vieno iki dešimt elektronų. Panašios savybės egzistuoja ir penktojo periodo (paladžio grupės, kur pildomas 4d pasluoksnis), ir šeštojo periodo (platinos grupės, kur pildomas 5d pasluoksnis), tačiau kietojo kūno lazeriniuose kristaluose dažniausiai naudojami geležies grupės metalai - titanai, vanadis, chromas, magnis, geležis, kobaltas, nikelis.

Kai geležies grupės pereinamųjų metalų jonai įterpiami į kristalą, d orbitalės energijos lygmuo suskyla dėl sąveikos su aplinkui esančiais jonais. Pavyzdžiui, medžiagose, kurios turi oktaedrinę kristalo struktūrą (tokia galima safyre Al_2O_3), 3d lygmuo skyla į du: E ir T_2 (3 pav.) (pavadinimai kilę iš grupių teorijos ir nurodo dubletinę ir tripletinę būsenas atitinkamai) [1].



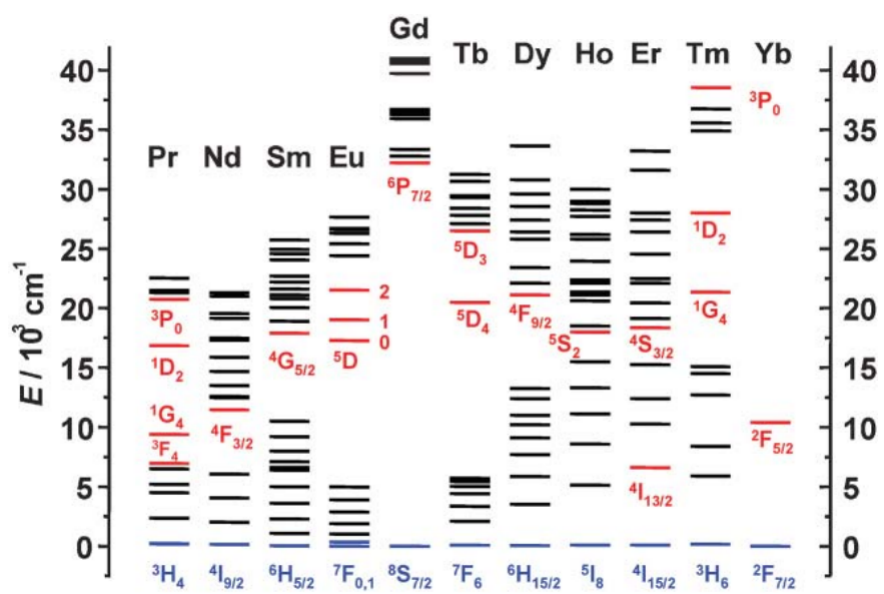
3 pav. 3d lygmens skilimas oktaedrinėje kristalo aplinkoje [1].

Optiškai aktyviųjų pereinamųjų metalų jonų kristalinėse gardelėse liuminescencijos spektrai gali smarkiai skirtis nuo laisvojo jono spektro, kadangi jonai jaučia didelį gardelės virpesių ir kristalinio lauko poveikį. Jei įterpto jono aplinkoje virpesinis ryšys silpnas, jų liuminescencijos juostos bus siauros ir jų dažniai atitiks elektroninius atomo šuolius. Esant stipriai sąveikai su fononais, fluorescencijos juostos išplinta. Taigi, juostų intensyvumas ir forma priklauso nuo priemaišinio jono elektroninės būsenos, vidinio kristalinio lauko stiprio ir simetrijos [5].

Pereinamųjų metalų jonų priemaišos svarbios tuo, kad susidariusi virpesinė struktūra (būsenų kontinuumas), leidžia turėti platų spinduliavimo spektrą, o tai suteikia galimybę sukurti derinamo bangos ilgio lazerius. Populiariausias toks lazeris - Ti:Safyro.

Lantanoidai (dar kitaip vadinami retųjų žemių metalai) - tai cheminiai elementai prasidedantys ceriu (Ce (58)) ir pasibaigiantys iterbiu (Yb (70)). Tokie cheminiai elementai pasižymi tuo, kad turi dalinai užpildytą 4f orbitalę, kuri yra apsaugota 5s² ir 5p⁶ išorinės orbitalės elektronų [6]. Kol 4f orbitalė nėra užpildyta, orbitalėje esantys elektronai gali dėl šviesos sugerties persokti į aukštesnius lygmenis.

4f orbitalės elektronai mažai sąveikauja su išoriniais jonais, kadangi ši orbitalė yra apsaugota 5s² ir 5p⁶ išorinės orbitalės elektronų, tad retųjų žemių metalų spinduliavimo spektrai turi siauras liuminescencijos juostas - daugiausia regimojoje ir artimojoje infraraudonoje spektrinėje srityje. 4 pav. pateikta supaprastinta lantanoidų jonų energijos lygmenų diagrama ir pagrindiniai spinduliniai lygmenys, kurie pažymėti raudonai. Tokia sudėtinga lygmenų struktūra susidaro dėl lygmenų atstūmimo, sukinio - orbitos sąveikos ir dėl kristalo lauko poveikio [7]. Lantanoidų jonų spektrai kristalinėje gardelėje mažai skiriasi nuo laisvųjų jonų, bet gali jie gali pasislinkti į mėlynąją arba raudonąją spektro pusę, priklausomai nuo kristalinės gardelės poveikio.

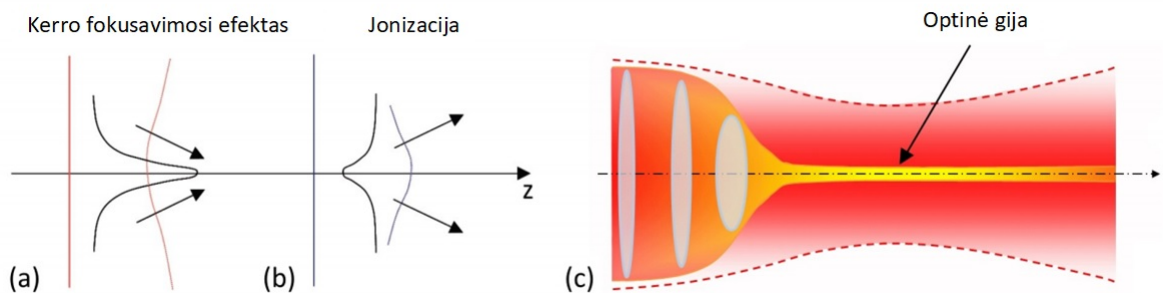


4 pav. Supaprastinta lantanoidų energijos lygmenų sistema [7].

1.1.2 Liuminescencijos žadinimas optinės gijomis

Didelės galios lazerio impulsams sklindant terpe pasireiškia įvairūs netiesiniai reiškiniai tokie kaip pluošto fokusavimasis, impulsų fazės moduliavimasis, plazmos generavimas, keturbangis dažnių maišymasis ir t.t. Dėl to medžiagoje gali generuotis plataus spektro spinduliuotė - baltos šviesos kontinuumas ir siauras jonizacinis kanalas, kuris vadinamas optine gija arba filamentu. Optinės gijos gali būti pritaikytos liuminescencijos žadinimui kietuose kūnuose, kadangi joje sugeneruojama laisvųjų jonų plazma, kuri savo ruožtu gali sužadinti elektronus iš valentinės į laidumo juostą.

5 pav. pavaizduotas optinės gijos formavimosi procesas. Optinė gija yra dinaminės pusiausvyros pasekmė tarp pluošto fokusavimo dėl Kerro efekto (5 pav. a)) ir defokusavimo dėl laisvųjų jonų plazmos (5 pav. b)). Intensyvus šviesos pluoštas sklindamas terpe dėl Kerro efekto pradeda fokusuotis kol pasiekiamas toks intensyvumas, kad medžiagoje prasideda daugiafotonė sugertis. Dėl jos dujose molekulės tiesiog jonizuojasi (susidaro plazma), o kondensuotose terpėse elektronai sužadinami į laidumo juostą - susikuria laisvųjų elektronų plazma. Ji turi neigiamą netiesinį lūžio rodiklį n_2 , todėl pluoštas defokusuojamas.



5 pav. Schematinė optinės gijos formavimosi iliustracija. a) Lazerio spindulio fokusavimasis dėl Kero efekto. b) Lazerio spindulio defokusavimasis dėl plazmos generacijos. c) Optinė gija susidaro dėl fokusavimo - defokusavimo ciklo [8].

Sklindant impulsui jo energija mažėja, kadangi dalis energijos yra sunaudojama medžiagos jonizavimui. Tačiau jei pluošto galia vis dar pakankama, jis gali vėl fokusuotis ir dar kartą sugeneruoti plazmą. Taigi, fokusavimosi ir defokusavimosi ciklai kartosis tol, kol bus pakankama galia sukelti dar vieną fokusavimo - defokusavimo ciklą [9]. Tokiu būdu susikuria siauras jonizacinis kanalas - optinė gija.

Optinėmis gijomis galima atlikti ilgalaikes skaidrių kondensuotų terpių modifikacijas (bangolaidžių kanalų įrašymas), tačiau, jei optinės gijų intensyvumas mažesnis nei pažaidos ar ilgalaikės modifikacijos slenkstis, jos gali būti pritaikytos ir nedestruktyviam medžiagų tyrimui. Šiame darbe optinės gijos yra naudojamos kaip liuminescencijos generavimo šaltinis skaidriose kondensuotose terpėse.

1.2 Lazerinių kristalų gardelių defektai

1.2.1 Al_2O_3 - Safyras

Viena iš populiariausių medžiagų, naudojamų gaminant derinamo bangos ilgio ultratrumpųjų impulsų lazerius - safyras Al_2O_3 . Šią kristalinę matricą legiravus pereinamųjų metalų jonais, ji gali tampa lazerine terpe su vibronine energijos lygmenų sistema, kuri leidžia keisti lazerio bangos ilgį. Toks pirmasis Ti:Safyro lazeris sukonstruotas 1982 m. [10].

F ir F^+ liuminescenciniai centrai

Joniniuose oksiduose taškinius defektus galima sukurti medžiagą paveikiant dalelių srautu, pavyzdžiui, didelės energijos neutronais. Šios dalelės iš kristalinės gardelės išmuša deguonies O atomus. Susidaro anijonų vakansijos. Tokie defektai formuojasi ne vien medžiagą veikiant dalelių srautu, bet ir gali formuotis kristalo auginimo metu esant augimo sąlygų nepastovumui. Be to, šiuose defektuose gali būti pagaunami elektronai. Jei O^{2-} vakansijoje yra pagauti du elektronai, tai vadinama F centru. Jei pagautas vienas elektronas - F^+ centru. Tokie defektai ganėtinai seniai žinomi ir plačiai ištirtinėti [11–14]. F ir F^+ centrų egzistavimas įrodytas reamiantis elektrono sukinio rezonanso duomenimis, prieš tai bandinį paveikus γ spinduliuote [15].

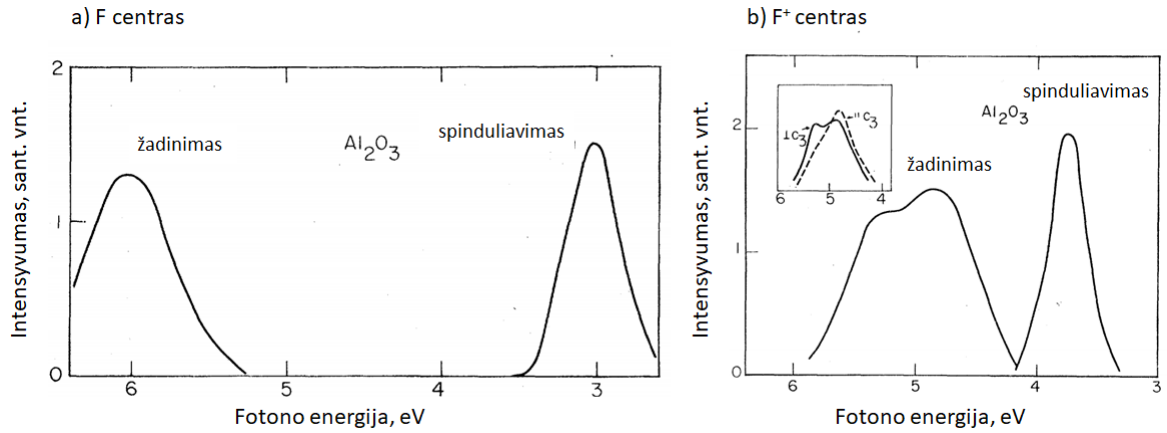
J. H. Crawford, Jr. [11] apžvalgiame straipsnyje nurodo, kad F ir F^+ centrai yra pagrindiniai defektai joniniuose oksiduose tokiuose kaip MgO , CaO , $\alpha - Al_2O_3$ ir $MgAl_2O_4$. Visus šiuos cheminius junginius sieja deguonies vakansijų sukuriama spalviniai F ir F^+ centrai, tačiau priklausomai nuo kristalinės gardelės struktūros skiriasi šių centrų sugerties ir liuminescencijos fotonų energijos (1 lentelė).

1 lentelė Anijonų vakansijų centrai oksiduose [11]

Defektas	Optinė sugertis (eV)	Spinduliavimas (eV)
MgO		
F	5	2,3
F^+	4,9	3,1
CaO		
F	3,1	2,1 (2,16 ZPL*)
F^+	3,7 (3,5 ZPL*)	3,3
$\alpha - Al_2O_3$		
F	6,1	3
F^+	6,3 5,4 4,8 4,1	3,8
$MgAl_2O_4$		
F	5,3	-
F^+	4,8	-

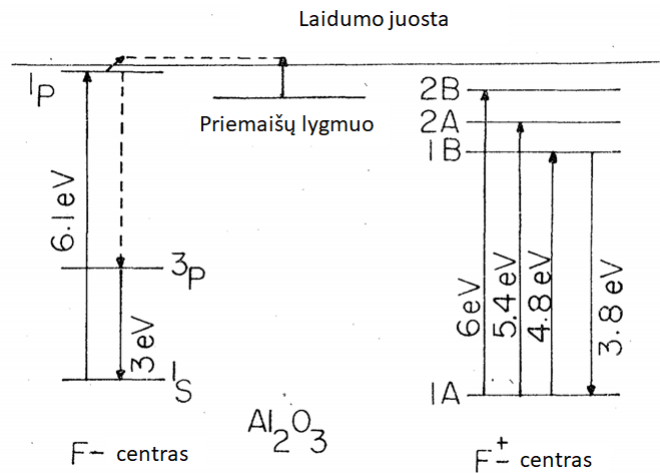
*ZPL - zero phonon line (nulinio fonono linija)

F ir F^+ centrai ir procesai vykstantys juose suprasti ganėtinai seniai. T. J. Turner and J. H. Crawford, Jr straipsnyje [11], parašytame 1979 m., apžvelgiamos šių centrų liuminescencijos ypatybės. Eksperimento metu buvo bandoma selektyviai žadinti F ir F^+ centrus. Šių defektų sugerties ir liuminescencijos spektrai pateikti 6 paveikslėlyje.



6 pav. a) F ir b) F^+ centro žadinimo ir spinduliavimo spektrai safyre (Al_2O_3) [11]

F centras turi vienintelį sugerties maksimumą ties 6,1 eV ir spinduliavimą ties 3 eV (413 nm). Didelis Stokso poslinkis tarp žadinimo ir liuminescencijos juostų ir ilga gyvavimo trukmė (36 ± 4 ms) yra susijusi su draudžiamu F centro šuoliu iš tripletinės būsenos į singletinę. Manoma, kad sugerties 6,1 eV šuolis yra $^1S \rightarrow ^1P$, o emisijos šuolis 3 eV $^3P \rightarrow ^1S$. F^+ centro liuminescencija ties 3,8 eV (325 nm) gali būti generuojama tiek žadinant 4,8 eV, tiek 5,4 eV šviesa. F ir F^+ centrų energijos lygmenų schema pavaizduota 7 pav..

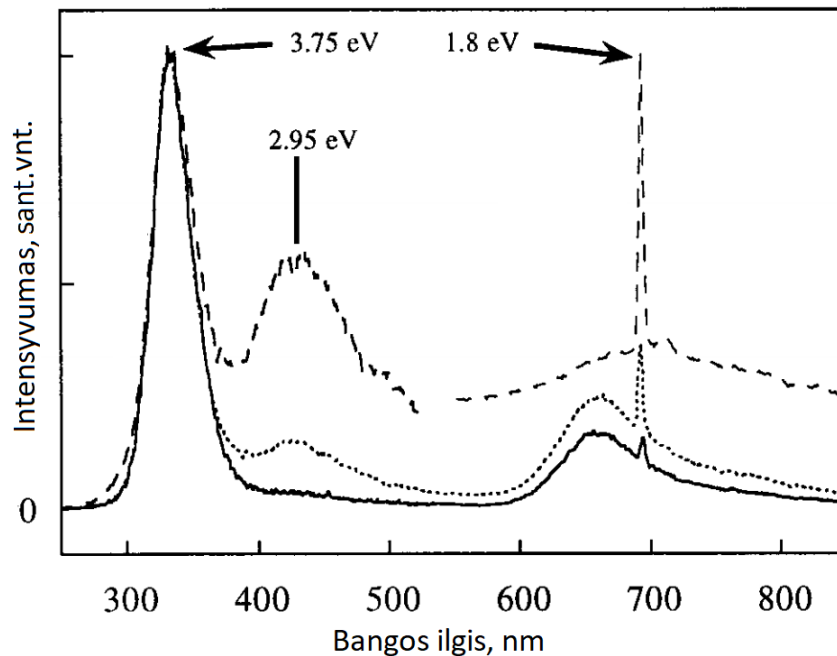


7 pav. F ir F^+ centrų sugerties ir spinduliavimo energijos lygmenų schema Al_2O_3 [11].

Žadinant safyro bandinius elektronų pluoštu galima įrodyti, kad kristale F ir F^+ yra skirtingi centrai [16]. Eksperimento metu 3,8 eV (325 nm) ir 3 eV (413 nm) liuminescencijos juostų

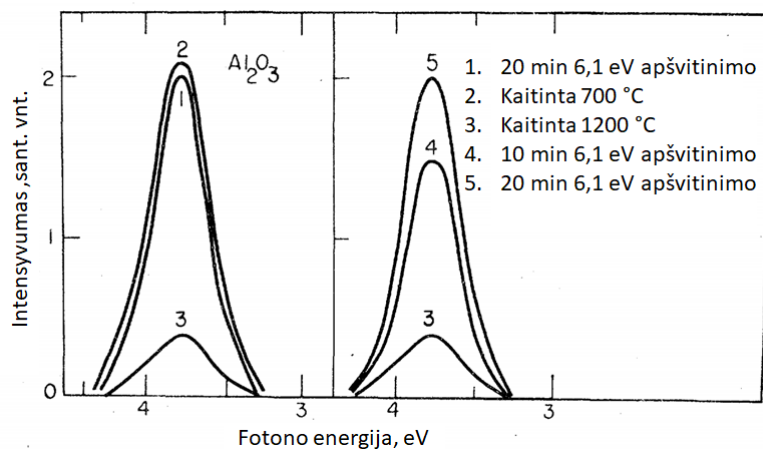
intensyvumas, keičiasi, keičiant katodinių spindulių energiją. Katodoluminescencijos spektras pateiktas 8 pav.. Bandinys prieš tai buvo kaitinamas 1500 °C temperatūroje. Kaip ir tikėtasi, ties 325 nm (apie 3,8 eV) matomi F^+ centrai, ties 413 nm (apie 3 eV) - F centrai. 413 nm emisija vis labiau išryškėja, mažinant elektronų energiją. 660 nm švytėjimą autoriai priskiria antros eilės difrakcijai nuo 325 nm emisijos. Autoriai teigia, kad 693 nm smailę lemia Cr^{3+} priemaišos [17,18].

8 pav. matome, kad mažinant katodinės spinduliuotės energiją, didėja F centro liuminescencija. Mažinant spinduliuotės energiją E_0 mažėja spinduliuotės įsiskverbimo į bandinį gylis. 4 keV spinduliuotės energiją įsiskverbia apie 85 nm, o 1 keV apie 10 nm. Energijai mažėjant, pluoštas nebeįsiskverbia į bandinį, tad susidaro elektronų debesėlis ant bandinio paviršiaus. Taigi, didėja elektronų kiekis, kuris yra laidumo juostos apačioje. Tokiu būdu sužadintas F^{++} centras pagauna elektroną ir tampa sužadintu F^* centru: $F^{++} + e \rightarrow F^*$ [16].



8 pav. Safyro bandinio katodoluminescencijos spektras (kaitinamas 1500 °C), esant skirtingoms elektronų pluošto energijoms: 4 keV (tolydi linija); 1,9 keV (tanki punktyrinė linija); 1 keV (punktyrinė linija) [16].

Safyre galima $F \leftrightarrow F^+$ konversija tarp būsenų. Ją galima pastebėti tiriant bandinio emisijos spektrus. F^+ spinduliavimo juosta auga žadinant 6,1 eV šviesa, o tai reiškia, kad F tampa F^+ centrais. Kaitinant bandinį galima atvirkštinė konversija t.y F^+ tampa F centrais (9 pav.).



9 pav. 3,8 eV spinduliavimo kitimas neutronų srautu paveiktame Al_2O_3 . 1. Bandinys apšviestas 20 min 6,1 eV šviesa. 2. 10 min kaitintas 700 °C temperatūroje. 3. 10 min kaitintas 700°C temperatūroje. 4. 10 min apšviestas 6,1 eV šviesa. 5. 20 min apšviestas 6,1 eV šviesa. [11].

V centras

Safyro kristalinėje gardelėje egzistuoja dar vienas stabilus defektas. Tokio defekto egzistavimas nustatytas elektronų sukinio rezonanso eksperimentais [19]. Jei gardelėje yra katijono (Al^{3-}) vakansijų, kuriose yra pagautos skylės, tai toks defektas vadinamas V centru. Tokie defektai turi plačią sugerties juostą apie 3 eV (apie 413 nm), prieš tai bandinį apšvitinus γ spinduliuote [20]. V centruose skylės yra pagautos vienoje iš 2p orbitalių O^{2-} jonų, esančių šalia teigiamo krūvio neturinčios katijono vietos.

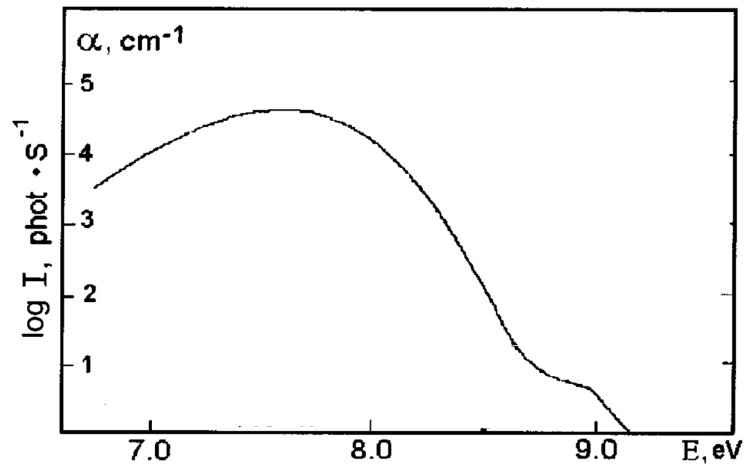
Tokie centrai gali turėti du arba vieną pagautą elektroną, tačiau sugerties spektras bus apie 3 eV dėl poliaroninio (poliaronas - surištoji elektrono arba skylės ir poliarizacijos lauko būseną) tipo šuolių su gana dideliu osciliatoriaus stiprumu [13].

Surištieji eksitonai

Laisvieji eksitonai sukuriama žadinančiosios spinduliuotės gali transformuotis į surištuosius eksitonus singletinėse arba tripletinėse būsenose. Optiškai suformuojamos skylės gali būti transformuojamos į surištas skyles ir tokiu būdu susiformuoja V centrai. V centrų ir elektronų rekombinacija yra surišėtų eksitonų rekombinacijos liuminescencijos priežastis.

Al_2O_3 trumpabangiam ruože turi savaime atsirandančią liuminescenciją su intensyvumo maksimumu ties 7,5 eV (165 nm). Dar 1968 m. [21] tiriant safyro liuminescenciją žadinant Rentgeno spinduliuote, buvo manoma, kad ši emisija gali būti susijusi su elektrono ir skylės rekombinacija. Vėlesniuose straipsniuose buvo iškeltos hipotezės, susijusios su surištais eksitonais [21].

Safyro liuminescencija trumpabangiamame ruože pateikta 10 pav. [22]. Spektre matoma platus liuminescencijos maksimumas ties 7,5 eV. Jis efektyviausiai žadinamas ties sugerties kraštu 8,9 - 9,25 eV. Taip pat straipsnyje pamatuoti liuminescencijos gesimo kinetikos matavimai ties 7,5 eV. Matavimuose pastebima, kad egzistuoja trys gesimo komponentės ($\tau = 22ns, 230ns$ ir $\geq 2000ns$). Straipsnyje tiriant spektro kinetiką nustatyta, kad 7,5 eV emisija yra susijusi su surištais eksitonais, kadangi nustatytos savybės yra tokios kaip halogenidų kristaluose esantiems surištiems eksitonams. Modeliuojant [23] surištuosius eksitonus, gaunama panaši emisijos energija (apie 7,25 eV), o tai patvirtina, kad maksimumas ties 7,5 eV gali būti susijęs su surištais eksitonais.



10 pav. $\alpha - Al_2O_3$ liuminescencijos spektras, žadinant ties sugerties kraštu [22].

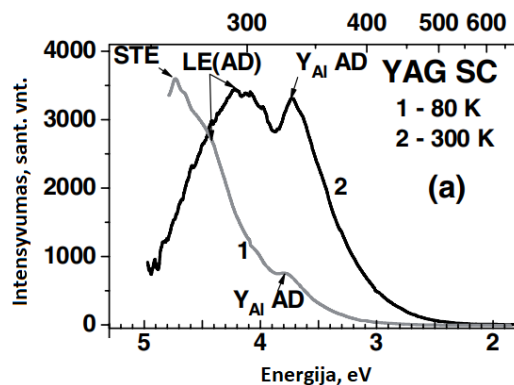
1.2.2 $Y_3Al_5O_{12}$ - Itrio Aliuminio Granatas (YAG)

Itrio aliuminio granatas $Y_3Al_5O_{12}$ yra kompleksinis oksidas, kuri išpopuliarėjo XX a, 7 - ajame dešimtmetyje. Naudojamas dažniausiai kieto kūno lazeriuose, kai itrio jonas yra pakeičiamas lantanoidų jonais. Legiravimas tokiais jonais beveik nepažeidžia medžiagos kristalinės gardelės, nes retųjų žemių jonai yra panašaus dydžio. Dažniausiai naudojami YAG kristalai, legiruoti neodimio jonais (Nd:YAG). Šie kristalai naudojami aukštos galios ir moduluotos kokybės (Q-switched) lazeriuose.

YAG kristalas yra kompleksinis oksidas $A_3(B_2)[C_3]O_{12}$ su trim subgardelėmis ($A=Y^{3+}$, $B,D = Al^{3+}$). Esant bent vienos iš šių subgardelių defektams atsiranda vidinė (*intrinsic*) plačiajuostė liuminescencija UV spektriniame diapazone. Ją sudaro: surištųjų eksitonų 4,74 eV (260 nm) rekombinacijos emisija; eksitonų, lokalizuotų apie Y_{Al}^{3+} pakeistinių jonų defektus 4,22 eV (294 nm) emisija; Y_{Al}^{3+} pakeistinių atomų defektų 3,72 eV (333 nm) emisija [24].

Y_{Al}^{3+} (itrio katijonai pakeičia aliuminio katijonus) defektų egzistavimas patvirtintas tiksliai matuojant granato kristalų sudėtį ir gardelių konstantas [25]. Toks defektas iškraipo kristalinį lauką ir kristalinėje gardelėje tampa priemaiša. Y_{Al}^{3+} defektas gali lokalizuoti apie save surištuosius eksitonus, nes tokia priemaiša turi ne Kuloninį (non-Coulomb) potencialią.

Nelegiruoto YAG kristalo katodoliuminescencija, išmatuota 80 K ir 300 K temperatūroje pateikta 11 pav.. Autoriai nurodo, kad liuminescencija UV spektriniame ruože yra trijų komponentų superpozicija: 1) 4,74 eV (260 nm) (esant 80 K) susijusi su surištu eksitonų emisija; 2) 4,22 eV (294 nm) (esant 300 K) susijusi su eksitonais, lokalizuotais ties Y_{Al}^{3+} pakeistinių atomų defektų centrais; 3) 3,72 (333 nm) (300K) yra dėl Y_{Al}^{3+} pakeistinių atomų defektų.

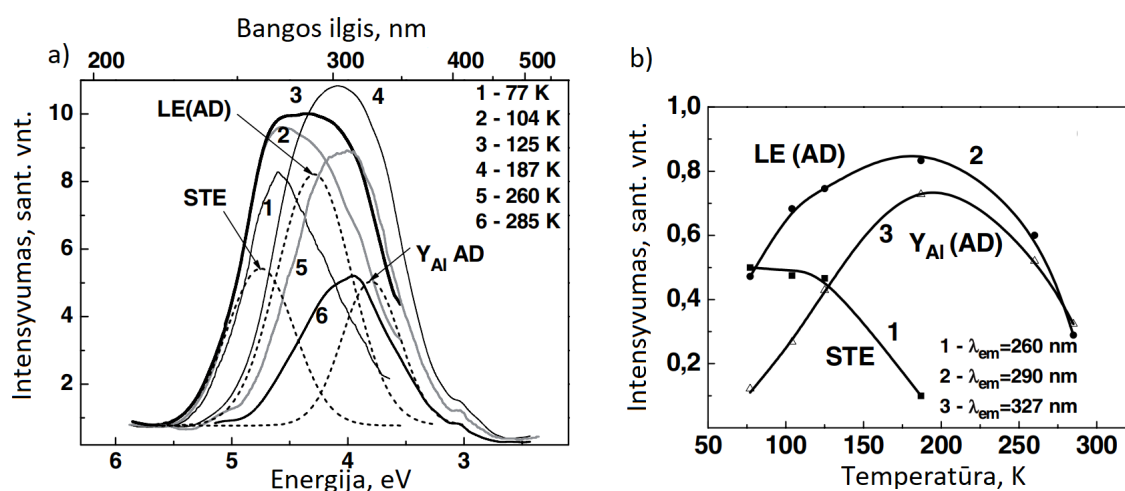


11 pav. Katodoliuminescencijos spektras YAG kristale, esant 80 K (1) temperatūrai ir 300 K (2) temperatūrai. STE (angl. *Self Trapped Exciton*) - surištieji eksitonai, LE (angl. *Localized Exciton*) - lokalizuotas eksitonas, AD (angl. *Antisite Defect*) - Y_{Al}^{3+} defektas [24].

Žadinant Rentgeno spinduliuote, užregistruota anksčiau minėtų defektų temperatūrinė priklausomybė. 12 pav. a) pavaizduotas gryno YAG kristalo liuminescencijos spektrai, esant skirtingoms temperatūroms. 12 pav. b) pavaizduotas pagrindinių defektų (surištųjų eksitonų

(*STE self-trapped exciton*), lokalizuotų eksitonų apie Y_{Al}^{3+} defektą (*LE localized exciton*), Y_{Al}^{3+} defektų) liuminescencijos intensyvumo kitimas, didėjant temperatūrai.

Didėjant temperatūrai pastebima, kad surištų eksitonų liuminescencija gęsta, tačiau išaugą lokalizuotų eksitonų spinduliavimas. Kylant temperatūrai sugeneruoti surištieji eksitonai vis greičiau yra pagaunami Y_{Al}^{3+} defektų. Temperatūrai pakilus iki 120 K ir 170 K iš lokalizuotų eksitonų liuminescencinių centrų pradeda formuotis Y_{Al}^{3+} defektų liuminescencija. Taigi, grynuose YAG kristaluose kylant temperatūrai krūvininkai persiskirsto tokia tvarka: $STE \rightarrow LE \rightarrow Y_{Al}^{3+}$.

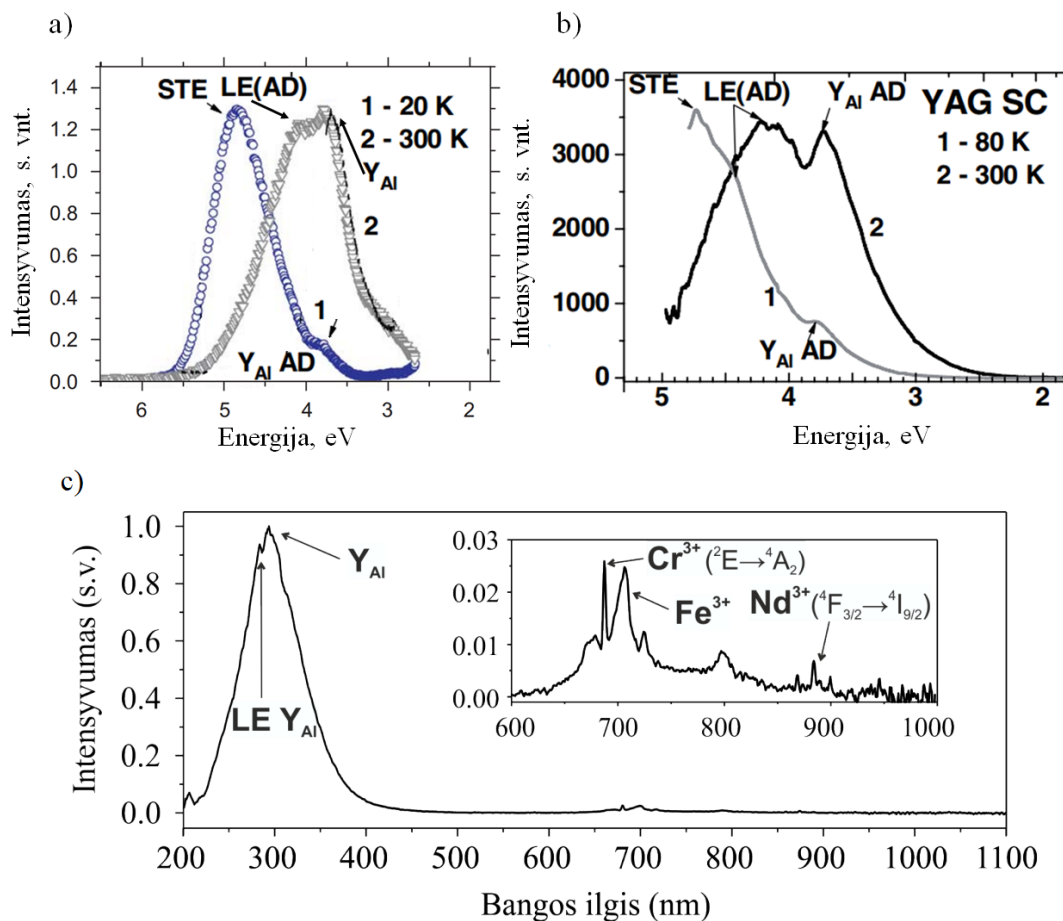


12 pav. Gryno YAG kristalo liuminescencijos spektro kitimo dėsningumai, didėjant temperatūrai [24].

Sužadavimo mechanizmas, naudojant Rentgeno spinduliuotę, įgreitintų elektronų pluoštą ar optines gijas, yra panašus, kadangi žadinimo energija yra didesnė nei turimos skaidrios terpės drausitinis tarpas. 13 paveikslėlyje pateikta nelegiruotų YAG bandinių liuminescencija, žadinant anksčiau paminėtais būdais. Eksperimentų autoriai vieningai nurodo, kad liuminescencija ties 300 nm susideda iš lokalizuotų eksitonų apie pakeistinių jonų Y_{Al}^{3+} defektus ir Y_{Al}^{3+} pakeistinių jonų gardelės defektų emisijos.

Žadinant Rentgeno spinduliuote [26] ir įgreitintais elektronais [24], straipsnių autoriai dar atliko eksperimentus žemoje temperatūroje ir teigia, kad ties 4,74 eV (260 nm) tokioje temperatūroje galima stebėti surištųjų eksitonų emisiją. Žadinant optinėmis gijomis, spektrai užregistruoti platesniame spektriniame ruože, kur matyti ir defektų, ir priemaišų kuriama liuminescencija. Priemaišų kuriamos liuminescencijos smailės priskirtos Cr^{3+} [28], Fe^{3+} [29] ir Nd^{3+} [30] priemaišiniams jonams.

Taigi, tiek žadinant Rentgeno spinduliuote [26], tiek įgreitintų elektronų pluoštu [24], tiek optinėmis gijomis [27] UV ruože liuminescuoja tie patys defektai. Todėl visi šie būdai tinka tirti kristalinėse medžiagose esančius defektus. Optinės gijos galėtų būti vienas iš patogesnių



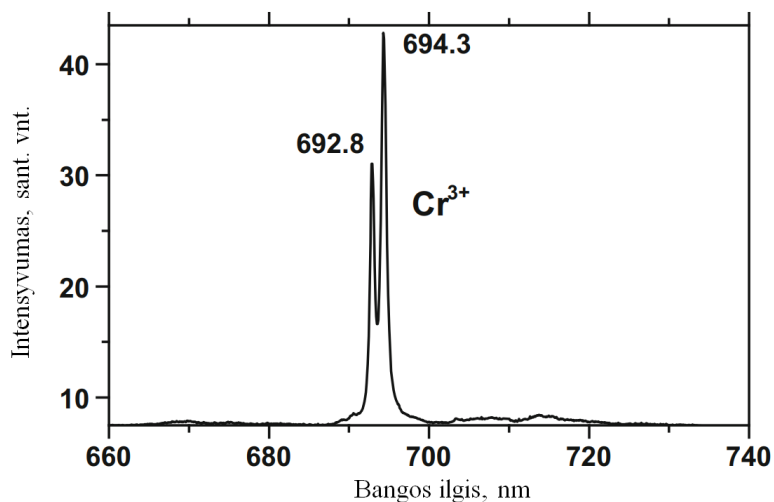
13 pav. Gryno YAG kristalo liuminescencija žadinant a) Rentgeno spinduliute [26]; b) įgreitintų elektronų pluoštu [24]; c) optinėmis gijomis [27].

būtų žadinti bandinius, kadangi tokiems pluoštams valdyti skirti optiniai elementai yra lengvai prieinami ir nebrangūs. Kadangi optinė gija generuojasi bandinio tūryje, galima sukurti tokią eksperimento schemą, kad galėtume judinti bandinį. Tokiu būdu gautume informaciją iš viso bandinio tūrio, o ne vien tik nuo paviršiaus lyginant su žadinimu Rentgeno ir įgreitintų elektronų pluoštais. Be to, indukuojant optinę giją femtosekundiniais lazerio impulsais, sužadėjimas yra momentinis ir leidžia registruoti ne tik nuostovius priemaišų liuminescencijos spektrus, bet ir laikinę fluorescencijos dinamiką.

1.3 Pagrindinės lazerinių kristalų priemaišos

1.3.1 Chromas (Cr)

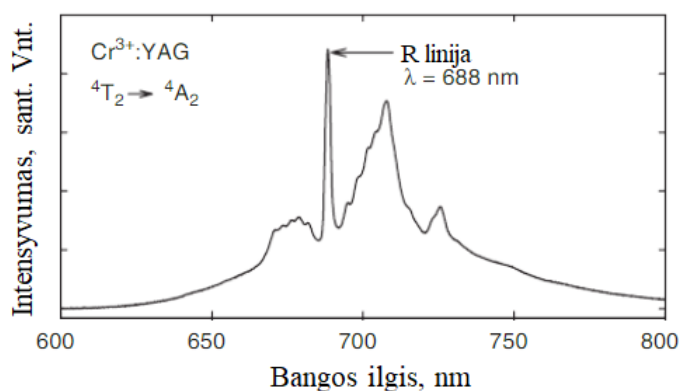
Chromo (Cr) jonai kaip lazerinių kristalų priemaišos žinomos bene seniausiai. Safyras su įterptais chromo jonais buvo paties pirmojo lazerio, sukurto 1960 metais, aktyvioji terpė. Toks lazeris vadinamas Cr^{3+} : *Sapphire* lazeriu, nors labiau žinomas pavadinimas - rubino lazeris. 14 pav. pateiktas chromo jonų R linijos liuminescencijos spektras safyro kristale.



14 pav. Lazeriu indukuota Cr^{3+} jonų liuminescencija safyro kristale [31].

Be to, trivalenčiai chromo jonai neretai naudojami Nd:YAG lazeriuose kaip papildomas sugerties šaltinis. Kaupinant lempomis Nd jonais legiruotą YAG kristalą kaupinimas yra neefektyvus, todėl į kristalą pridedama chromo priemaišų, kurios padidina šviesos sugertį, kadangi galima energijos pernaša tarp Cr^{3+} ir Nd^{3+} . Ši pernaša galima, nes chromo spinduliavimo šuolių energija atitinka neodimio sugerties šuolių energiją [32].

Chromo jonai turi sugerties juostas matomoje spektro srityje, tad lengva tokius jonus žadinti tiesiog lempomis. 15 pav. pateiktas Cr:YAG spinduliavimo spektras. Matomos smailės yra susijusios su spinduliniu šuoliu ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Ryškiausiai matoma R linija ties 688 nm [33], o aplink šią juostą matomi vibroninių lygmenų įtakotos smailės. Paveikslėlyje pateiktas spektras gautas žadinant argono lazeriu.

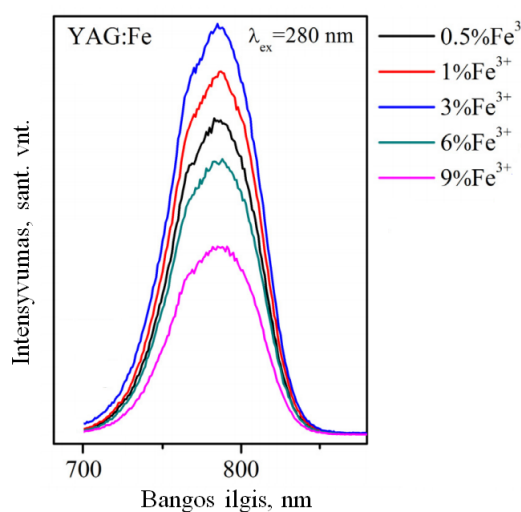


15 pav. Cr^{3+} : YAG spinduliavimo spektras, žadinant argono jonų lazeriu $\lambda = 476,5nm$, esant kambario temperatūrai [33].

1.3.2 Geležis (Fe)

Geležies priemaišos taip pat neretai randamos YAG kristaluose. Trivalentės geležies jonai kristale pakeičia aliuminio jonus. Tokie defektai turi plačias spinduliavimo juostas tarp 700 nm ir 1000 nm.

Fe^{3+} jonų sugerties mechanizmas: vidinis 3d elektronų judėjimas į aukštesnius energijos lygmenis (sugerties juostos ties 407 ir 415), dėl to matoma liuminescencija ties 800 nm. Be to, galima energijos pernaša tarp geležies jonų: $2Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2} + Fe^{+4}$ [34].



16 pav. Fe^{3+} : YAG spinduliavimo spektras, žadinant lazeriu $\lambda = 280nm$ [35].

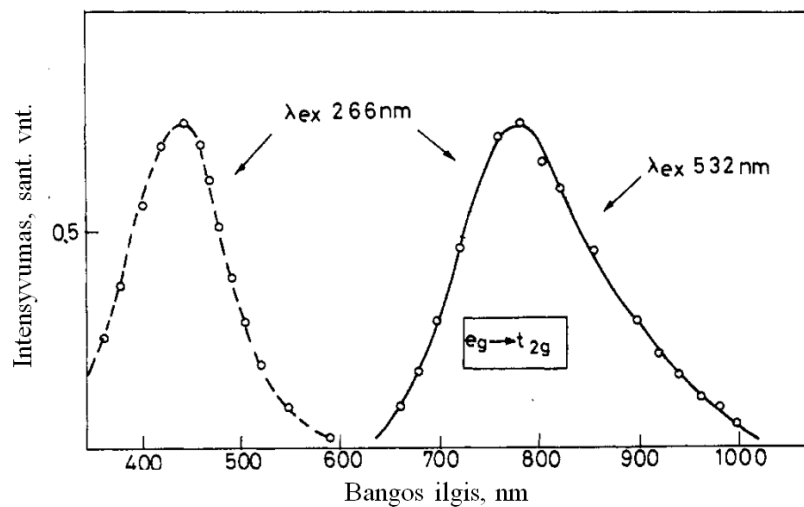
Manoma, kad esant mažai Fe jonų koncentracijai, galima energijos pernaša iš 300 nm liuminescencijos į Fe^{+3} jonus ir dėl to matoma emisija ties 800 nm. Esant didelei geležies koncentracijai, pradeda dominuoti krūvio pernašos mechanizmas ir liuminescencija yra iš viso užgesinama.

16 pav. pateiktas geležies jonų YAG kristale spinduliavimo spektras [35]. Matomas platus maksimumas apie 800 nm. Spektrai pamatuoti, esant skirtingoms geležies jonų koncentracijoms.

1.3.3 Titanas (Ti)

Ti:Safyras - bene labiausiai žinoma lazerinė medžiaga. Titano priemaišos yra svarbios priemaišos, nes jos sukuria ypatingą vibroninę struktūrą ir leidžia turėti derinamo bangos ilgio lazerius.

17 pav. pavaizduotas titano jonais legiriuoto safyro liuminescencijos spektras, tiek žadinant UV spinduliuote, tiek žalia šviesa. Žadinant UV spinduliuote matomi du maksimumai: ties 420 nm ir 780 nm. Žadinant žalia šviesa matoma juosta tik ties 780 nm, kadangi selektyviai žadinama tik ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ juosta [36].

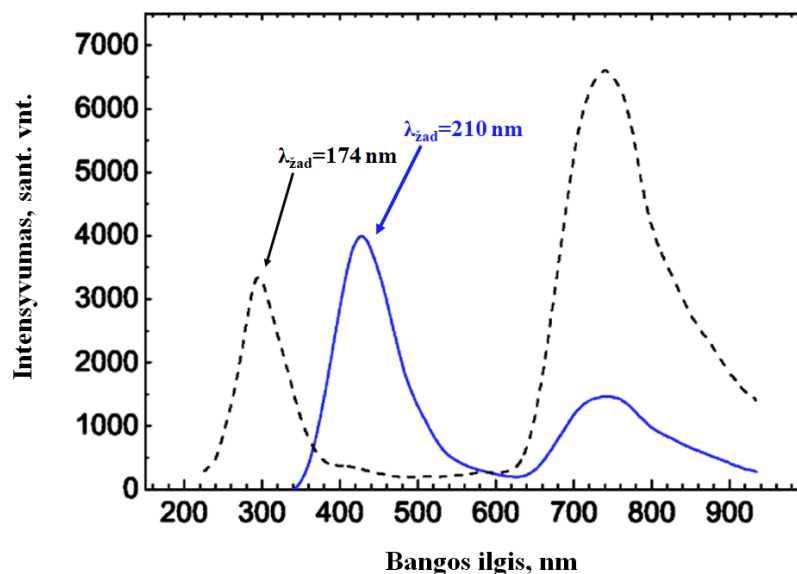


17 pav. Ti:Safyro spinduliavimo spektras žadinant UV ir žalia šviesa skysto azoto temperatūroje [36].

Tiriant mėlynos liuminescencijos gesimo kinetikas skirtingose temperatūrose, nustatyta, kad šis spinduliavimas gali būti susijęs su Ti^{+4} jonais. Šis švytėjimas yra susijęs su krūvio pernaša iš deguonies 2p orbitalės $2pO^{-2} \rightarrow 3dTi^{+4}$. Kylant temperatūrai emisija ties 420 nm vis mažėja. Manoma, Ti^{+4} jonai tampa Ti^{+3} [37].

Žadinant Ti:Safyrą vakuuminio ultravioleto sinchrotrone spinduliuote, pastebima dar viena emisijos juosta. Esant labai žemai temperatūrai ($T=9$ K) ir žadinant 5,9 eV (210 nm) ir 7,1 eV (174 nm) spinduliavimo spektrai skiriasi. Jie pateikti 18 pav.. Žadindami 7,1 eV spinduliuote Ti^{3+} atiduoda elektroną į laidumo juostą ir susikuria $Ti^{+4} + e^{-}$ centras. Tokį centrą galima interpretuoti kaip priemaišos centre pagauto eksitono būseną. Švytėjimas ties 290 nm yra eksitono rekombinacijos pasekmė. Be to, 7,1 eV žadinimo metu 420 nm liuminescencija nėra stebima.

5,9 eV žadinimas sukuria liuminescenciją ties 420 nm ir Ti^{3+} jonams būdingą liuminescenciją. 420 nm švytėjimo juosta yra charakteringa Ti^{4+} emisija, kuri gali būti selektyviai sužadinta $2pO^{2-} \rightarrow 3dTi^{4+}$ krūvio pernašos metu.



18 pav. Ti:Safyro liuminescencijos spektras, žadinant $\lambda = 174\text{nm}$ ir $\lambda = 210\text{nm}$, esant $T=9\text{ K}$ temperatūrai [38].

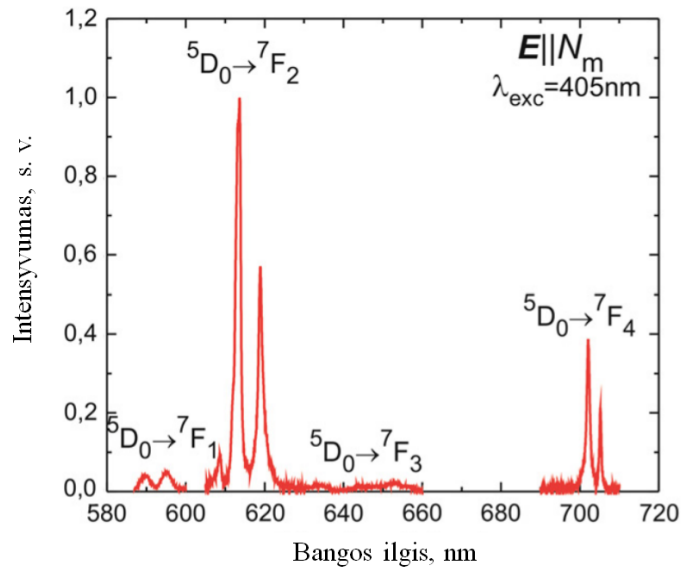
Auginant kristalus Ti:Safyro neįmanoma išvengti anijonų defektų [39]. Titano Ti^{+3} jonai safyro kristalinėje gardelėje gali tapti efektyviu elektronų donoru ir tampa skylių gaudyklėmis. Deguonies elektronai gali pagauti titano išorinius elektronus ir taip suformuoti $F - Ti^{+4}$ ir $F^+ - Ti^{4+}$ kompleksus. Titano infraraudonosios spinduliavimo srities žadinimo spektro pavidalas sutampa su 290 nm švytėjimo juostos žadinimo spektru, todėl galima spėti, jog eksitonai turi galimybę perduoti energiją Ti^{+3} spinduliniams d lygmenims [38].

1.3.4 Europis (Eu)

Trivalenčiai europio jonai Eu^{3+} yra charakterizuojami intensyvia raudona liuminescencija, kuri vyksta dėl šuolio ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Šio šuolio centrinis bangos ilgis ties 612 nm. Dėl šio spinduliuojamo bangos ilgio Eu^{3+} legiruoti fosforai naudojami trispalvėms fluorescencinėms lempoms, lauko emisijos ekranams ir kietakūniams apšvietimui.

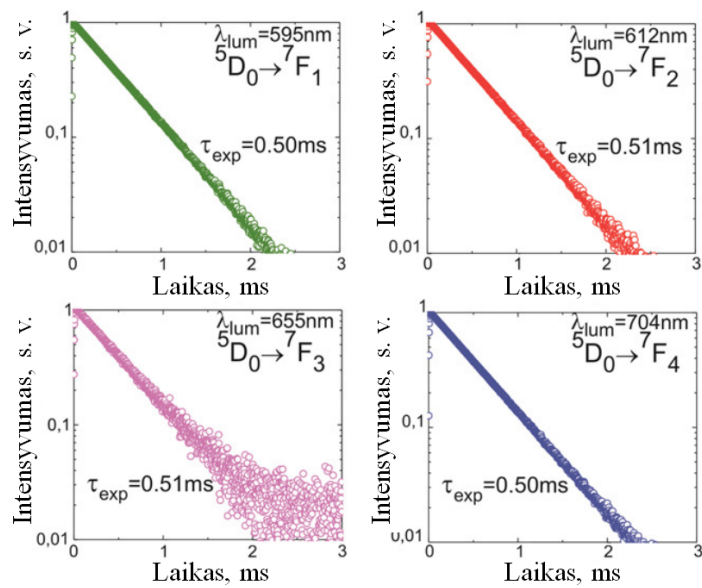
Europio jonai tinka ne vien apšvietimo taikymams, tačiau jie buvo įterpti į $KGd(WO_4)_2$ kristalinę matricą ir pademonstruotos lazerinės šio kristalo savybės. Lazeris veikė dėl ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ šuolio stimuliuotos emisijos (apie 703 nm). Kaupinimui buvo naudojama moduluotos kokybės Nd:KGW lazerio antra harmonika [40].

19 pav. pateiktas europio legiruoto KGW kristalo $(Eu : KGd(WO_4)_2)$ fotoluminescencijos spektras. Pagrindiniais šuoliais laikomi ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ir ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, tačiau efektyviausiai vykstantis šuolis - ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ su dviem ryškiomis smailėmis ties 612 ir 620 nm [41].



19 pav. $Eu : KGd(WO_4)_2$ kristalo fotoluminescencijos spektras, žadinant $\lambda = 405nm$ šviesa [41].

20 pav. pateiktos šių šuolių liuminescencijos gesimo kreivės, žadinant 405 nm šviesa. Pateiktuose rezultatuose matoma, kad visi šuoliai iš 5D_0 būsenos į 7F_n ($1 \leq n \leq 4$) gęsta apie 0,5 ms.



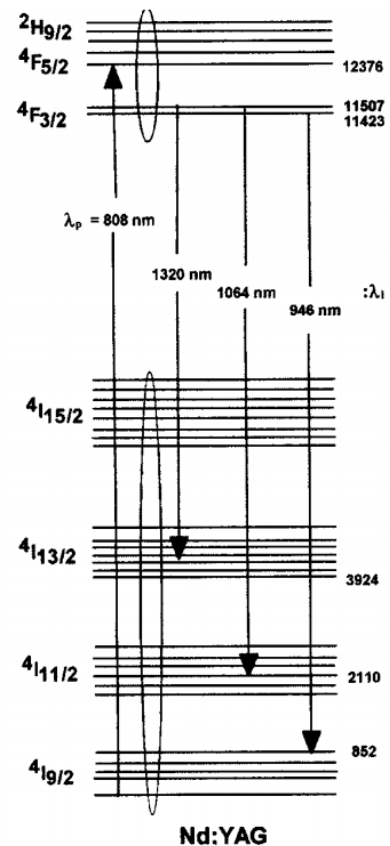
20 pav. $Eu : KGd(WO_4)_2$ liuminescencijos gesimo kreivės, žadinant 405 nm šviesa [41].

1.3.5 Neodimis (Nd)

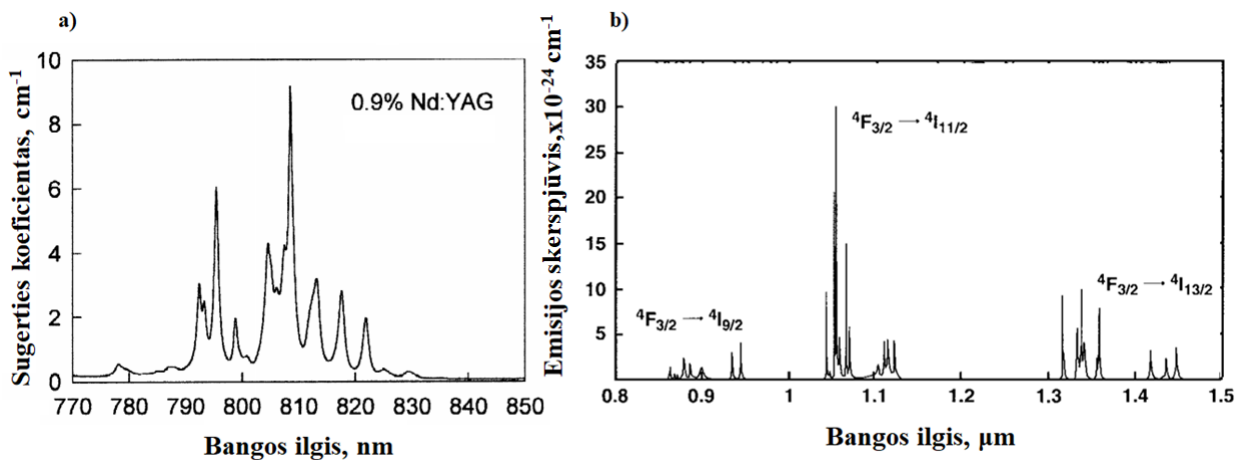
Neodimis - 60 - tas periodinės lentelės elementas. Lazerinėje fizikoje tokios priemonės pradėtos naudoti kietakūnėse matricose, norint sukurti keturių lygmenų lazerinę sistemą. Dažniausiai šiomis priemonėmis yra specialiai legiruojami itrio aluminio granato (YAG) ir itrio vanadato (YVO₄) kristalai.

Neodimio jonų priemonių YAG kristale energijos lygmenų struktūra pavaizduota 21 pav.. Taip pat paveikslėlyje yra pavaizduoti pagrindiniai šuoliai: 808 nm atitinka sugerties šuolį, o 1320 nm, 1064 nm, 946 nm yra pagrindiniai spinduliniai šuoliai.

Nd:YAG kristalą geriausia kaupinti 808 nm spinduliuote, atitinkančią $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ šuolį, kadangi ties šiuo bangos ilgiu didžiausias sugerties koeficientas [43]. Tai galime įvertinti iš Nd:YAG sugerties spektro pateikto 22 pav. a). Nd:YAG emisijos spektras pateiktas 22 pav. b).



21 pav. Pagrindiniai lazeriniai Nd:YAG šuoliai [42].

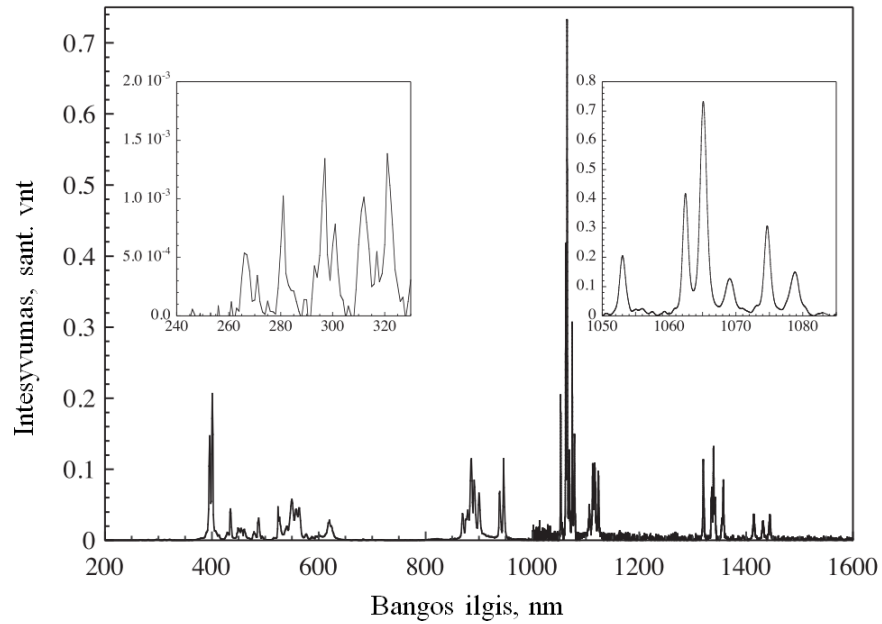


22 pav. a) Nd:YAG sugerties spektras kambario temperatūroje [43]. b) Nd:YAG emisijos spektras [44].

Tokie lazeriai išpopuliarėjo, kadangi jų kaupinimui nebereikia lempų ar blyksčių. Jiems kaupinti užtekta aluminio galio arsenido (AlGaAs) diodinių lazerių [45], kuriuose formuojami

kvantiniai šuliniai. Tokie lazerių spinduliavimo maksimumas ties 808 nm, tad jie puikiai tinka kaupinti neodimio priemaišomis legiruotus YAG (Nd:YAG) kristalus [46].

Neodimio priemaišos taip pat turi emisiją regimajame diapazone. Katodine spinduliuote žadinamo Nd:YAG kristalo katodoluminescencijos spektras pavaizduotas (23 pav.). Matomi lantanoidams būdingi smailūs maksimumai 400 nm - 650 nm spektriniame diapazone [47]. Čia matoma emisija yra dėl šuolių iš $^2F_{5/2}$ lygmens į žemesnius, kurie yra 11 000 - 22 000 cm^{-1} bangos skaičiaus ruože.



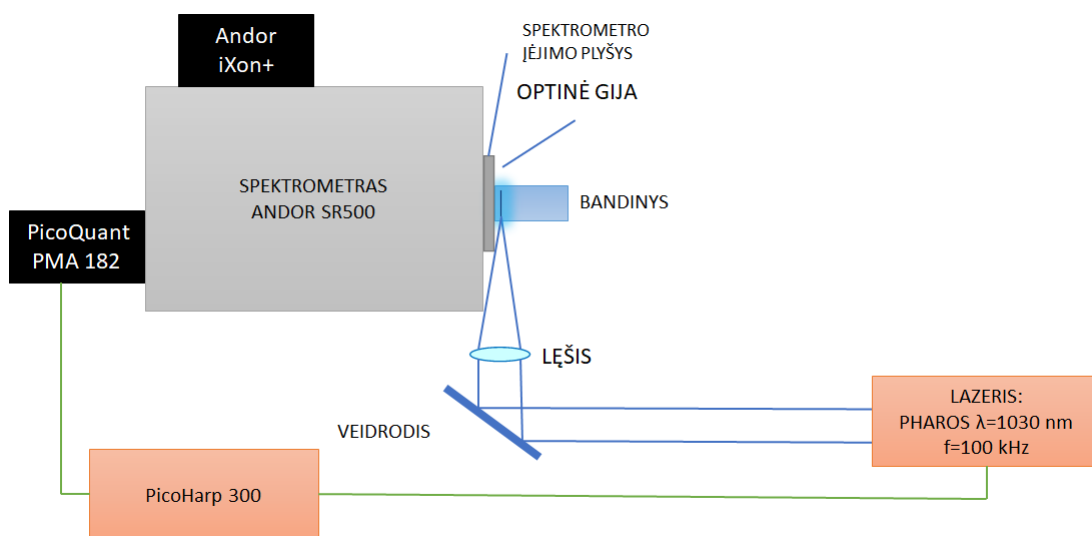
23 pav. Nd:YAG katodoluminescencijos spektras [47].

2 Tyrimo metodai

2.1 Spektrų matavimas

Eksperimento blokinė schema pateikta 24 pav.. Optinė gija buvo generuojama femtosekundinio lazerio „Pharos“ (Light Conversion) impulsais, kurių centrinis bangos ilgis $\lambda=1030$ nm. Pasirinktas impulsų pasikartojimo dažnis 100 kHz. Lazerio pluoštas sufokusuojamas į bandinį lęšiu ($f=+100$ mm) siekiant pasiekti pakankamai didelį intensyvumą bandinyje, kad prasidėtų optinės gijos generacija. Vienos rūšies bandiniams optinės gijos generacijos sąlygos buvo vienodos.

Spektrų registravimui naudojamas Andor Shamrock SR500 spektrometras ir ant vieno iš jo išėjimo plyšių pakabinta Andor iXon+ CCD kamera, kurios detektoriaus veikimo diapazonas 200-1000 nm. Eksperimentui naudota 120 rėžių/mm gardelė. Optinė gija sugeneruojama spektrometro atvaizdavimo plokštumoje, kad būtų išvengiama atvaizdavimo lęšių sukuriamų aberacijų.



24 pav. Optinės gijos liuminescencijos tyrimo blokinė schema.

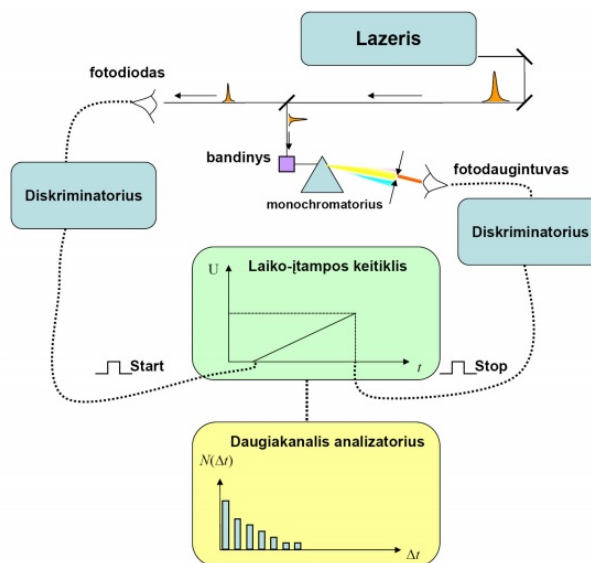
2.2 Matavimai su laiko skyra

Registruodami liuminescencijos bandinių spektrus, galime nustatyti kokius defektai ir priemaišos egzistuoja bandinyje, o daugiau informacijos apie bandinį galime gauti atlikus eksperimentus su laikine skyra. Laikinė skyra pasiekama naudojant greitus elektroninius detektorius arba netiesinės optikos metodus [48]. Populiariausia naudojama metodika - pavienių laike koreliuotų fotonų skaičiavimas. Kinetiniai matavimai leidžia stebėti energijos pernašą tarp liuminescencinių centrų, išskirti priemaišas, jei jų spinduliavimo spektrai persikloja.

Liuminescencijos gesimo kinetikų signalui registruoti naudotas PicoQuant PMA 182 fotodaugintuvas (veikimo diapazonas 185-820 nm), kuris pakabintas ant vieno iš spektrometro Andor Shamrock SR500 išėjimo plyšių (24 pav.). Andor Shamrock SR500 spektrometras šiam eksperimentui naudotas kaip monochromatorius. Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimas atliekamas naudojant PicoHarp 300 modulį.

Naudojant fotodaugintuvą ir PicoHarp 300 modulį buvo pamatuoti YAG ir Al_2O_3 liuminescencijos gesimo kinetikos, kadangi smailių intensyvumas pakankamai didelis, o jų gyvavimo trukmės pakankamai trumpos, kad tenkintų turimo fotodaugintuvo specifikacijas. PicoHarp 300 modulis veikia laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo principu. Veikimo schema pavaizduota 25 pav..

Lazerio impulsas padalijamas į dvi dalis pluošto dalikliu, kuris integruotas į PHAROS lazerį. Viena spinduliuotės dalis yra skirta laiko - įtampos keitikliui paleidimui, o kita – bandinio sužadinimui. Visų pirma lazerio impulsas pasiekia fotodiodą. Jo užregistruotas impulsas patenka į diskriminatorių, kuris sugeneruoja skaitmeninį *start* impulsą ir paleidžia laiko - įtampos keitiklį. Jis kaupia įtampą kol jį sustabdo fluorescencijos fotonas, užregistruotas fotodaugintuvu. Fotono atėjimo momentas yra *stop* impulsas keitikliui. Trukmę tarp impulso iš fotodiode ir liuminescencijos fotono, užregistruoto fotodaugintuvu, atitinkama įtampos vertė įrašoma daugiakanaliniame analizatoriuje. Kartojant eksperimentą daugelį kartų, gaunamas laikinis fluorescencijos trukmės pasiskirstymas (liuminescencijos gesimo histograma) [48].



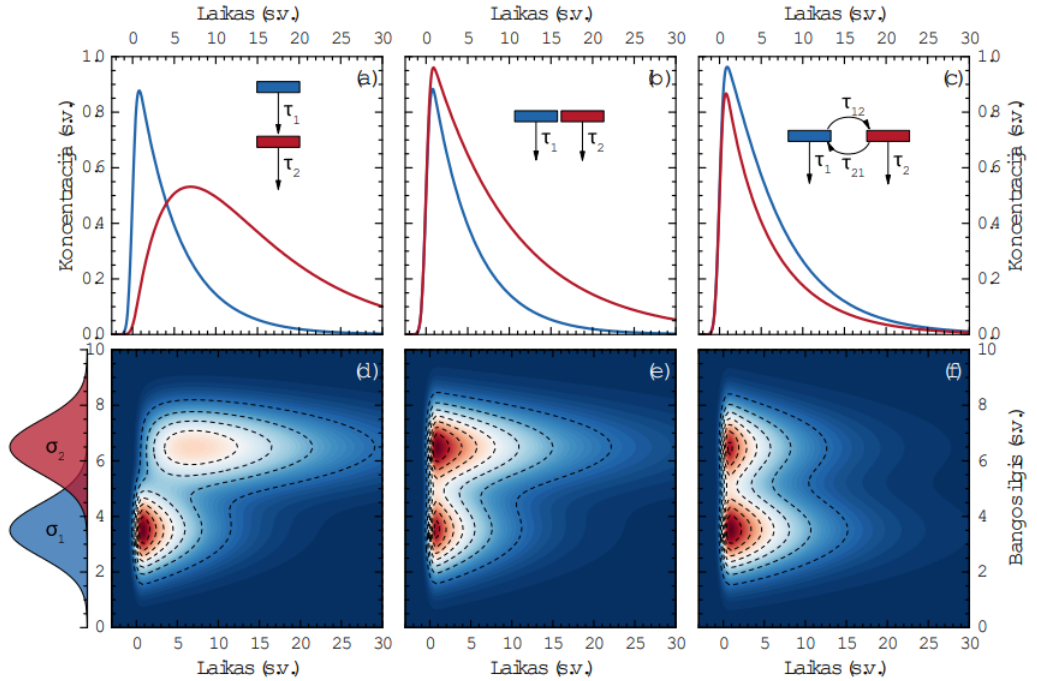
25 pav. Laike koreliuoto pavienių fotonų skaičiavimo eksperimento schema [48].

2.2.1 Globalinė duomenų su laikine skyra analizė

Laikė koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodika gautus duomenis galima analizuoti ir interpretuoti naudojant globalinę analizę. Šioje analizėje tiek laiko, tiek spektrinės skyros duomenys yra analizuojami bendrai. Sužadavimo impulsas I_p sukuria sužadintų būsenų populiaciją, kuri yra priskiriama vienam arba keliems α_i komponentams. Bėgant laikui šių komponentų tarpusavio koncentracija $c_i(t)$ gali keistis įvairiais būdais (26 pav.). Laisvi tokios aproksimacijos parametrai yra užpildos tarp komponentų persiskirstymo spartos $\tau_{i \rightarrow j}$ bei kiekvienam komponentui priskiriamas komponentinis spektras $\sigma_i(\lambda)$. Koncentracijų kitimas laike bei galutinė duomenų aproksimacija yra nusakomi, atitinkamai:

$$\frac{dc_i}{dt} = \delta_{i,P} \alpha_i I_P(t) \pm \sum_n^{j=1} \frac{c_j(t)}{\tau_{i \rightarrow j}}, \quad (1)$$

$$S(t, \lambda) = \sum_n^{i=1} c_i(t) \sigma_i(\lambda). \quad (2)$$



26 pav. Globaliosios analizės modeliai, aprašantys (a) ir (d) nuoseklia, (b) ir (e) lygiagrečia, ir (c) ir (f) lygiagrečia su dinamine pusiausvyra spektrines evoliucijas. Modelių laikiniai parametrai: $\tau_1 = 5$, $\tau_2 = 10$, $\tau_{1 \rightarrow 2} = 8$ ir $\tau_{2 \rightarrow 1} = 4$ [49].

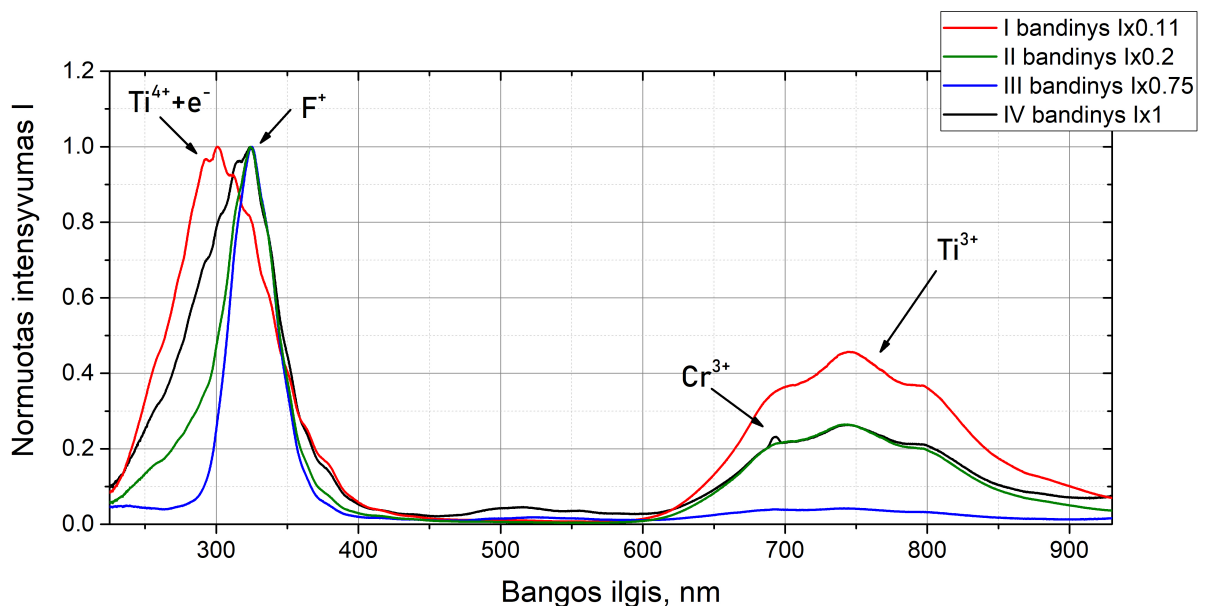
3 Pagrindiniai rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Safyras

Fokusuojant femtosekundinius lazerio impulsus sugeneruota optinė gija nelegiruotuose safyro kristaluose. Optinės gijos indukuotos liuminescencijos normuoti spektrai keturių skirtingų gamintojų bandiniuose pavaizduoti 27 pav.. Remiantis literatūra, spektre matomos smailės priskirtos tam tikriems defektams, juose pagautiems krūvininkams ir priemaišoms.

II, III ir IV bandiniuose smailė ties 325 nm gali būti priskirta F^+ centro emisijai [11]. I ir II bandiniuose ši smailė išplinta ir tampa centruota ties 300 nm (efektyviausiai šis išplitimas stebimas I-jame bandinyje) dėl galimai $Ti^{4+} + e^-$ priemaišos centre lokalizuoto eksitono rekombinacijos [38].

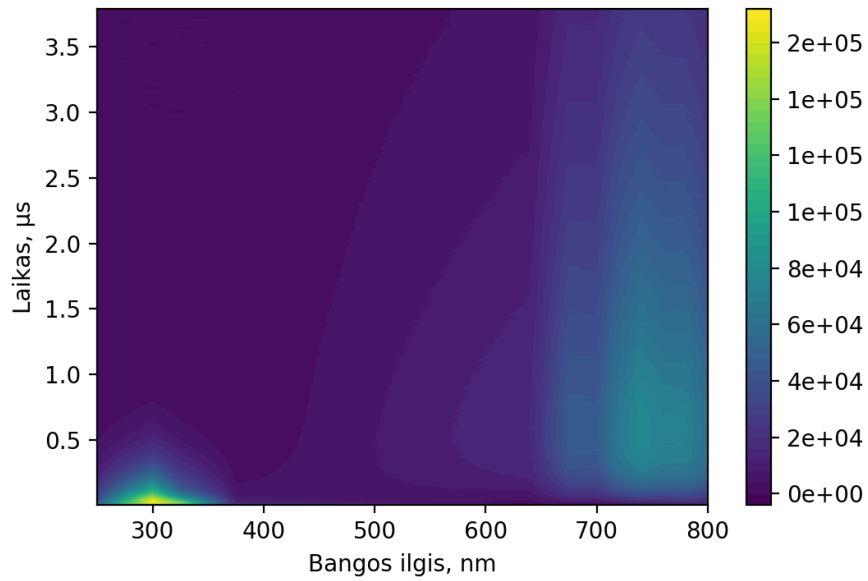
Plataus spektro spinduliuotė ties 750 nm gali būti priskirta Ti^{3+} priemaišinių jonų švytėjimui [36]. IV bandinyje matoma neintensyvi smailė, centruota ties 693 nm, kuri gali būti priskirta Cr^{3+} priemaišoms [31].



27 pav. Safyro bandinių liuminescencijos, žadinamos optine gija, spektrai.

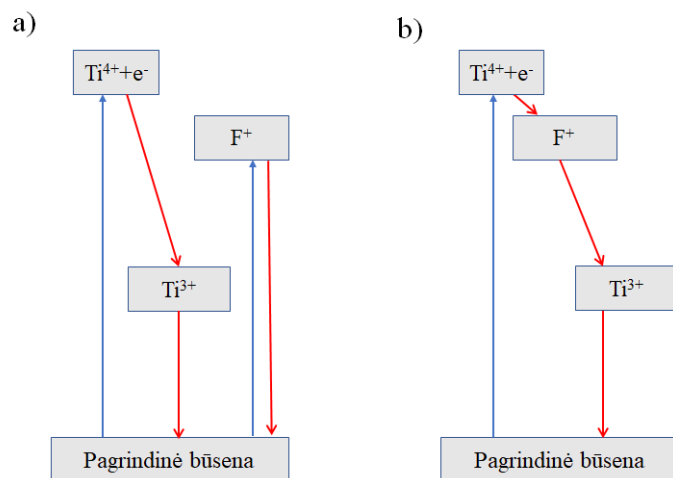
Safyro bandiniams remiantis laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu pamatuotos liuminescencijos gesimo kinetikos. I-ojo bandinio liuminescencijos gesimo priklausomybė nuo bangos ilgio pateikta 28 pav..

Iš spektruose matomų smailių įvertinta, kad safyro bandiniuose liuminescencija galimai yra dėl F^+ centrų, dėl $Ti^{4+} + e^-$ priemaišos centre lokalizuotų eksitonų ir titano Ti^{3+} priemaišų. Gautos spektro kitimo kinetikas bandyta aproksimuoti dviem modeliais:



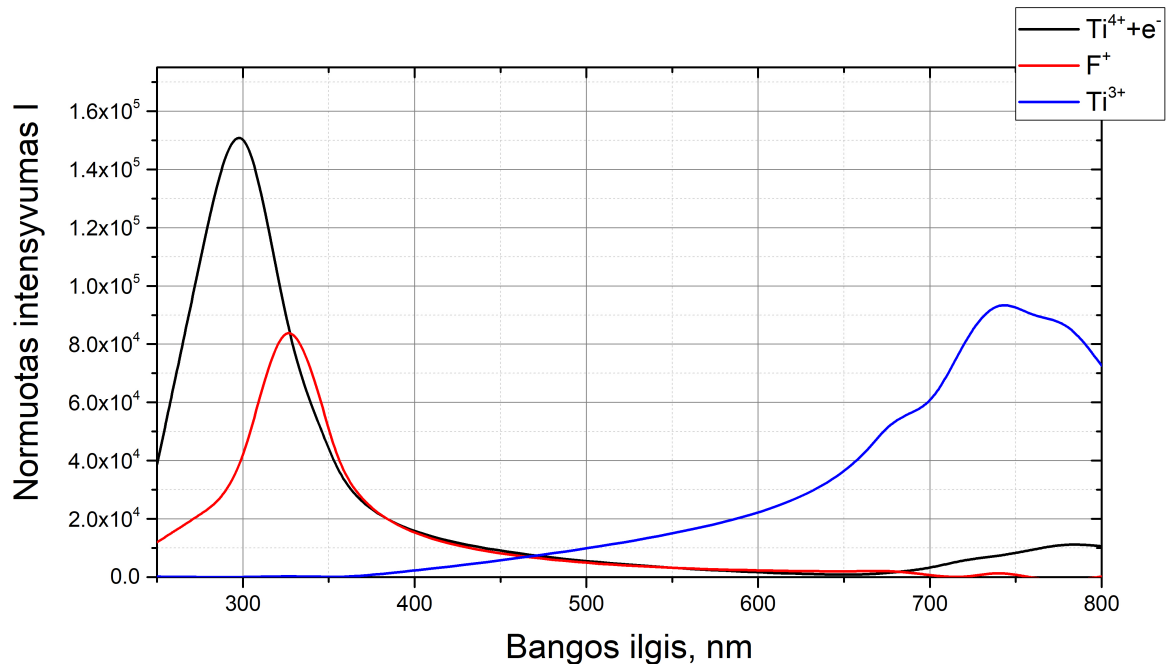
28 pav. Safyro I bandinio liuminescencijos gėsimo priklausomybė nuo bangos ilgio.

- a) 29 pav. a) visų pirma susiformuoja ir $Ti^{4+} + e^{-}$ priemaišos centre lokalizuojasi eksitonas. Iš šio liuminescencinio centro energija perduodama į Ti^{3+} priemaišas. F^{+} centras gėsta nepriklausomai.
- b) 29 pav. b) energija yra perduodama iš $Ti^{4+} + e^{-}$ priemaišos centre lokalizuoto eksitono lygmens į F^{+} centrą ir vėliau Ti^{3+} priemaišų lygmeniui.



29 pav. Energijos pernašos galimi modeliai safyro kristale.

30 pav. pavaizduota I-ame bandinyje egzistuojančių defektų ir priemaišų spektrai, naudojant 29 pav. a) modelį. Paveikslėlyje matome, kad šitas modelis teoriškai gerai aprašo gautus spektrus, kadangi kiekvieno liuminescencinio komponento spektras atitinka teorines emisijos kreives: Ti^{4+} priemaišoje pagauto eksitono emisija centruota ties 300 nm, F^+ ties 325 nm, o Ti^{3+} priemaišų ties 750 nm. Šis modelis tinkamas ir kietiems turimiems bandiniams.



30 pav. Defektų ir priemaišų spektrai, naudojant 29 pav. a) modelį I-jame bandinyje.

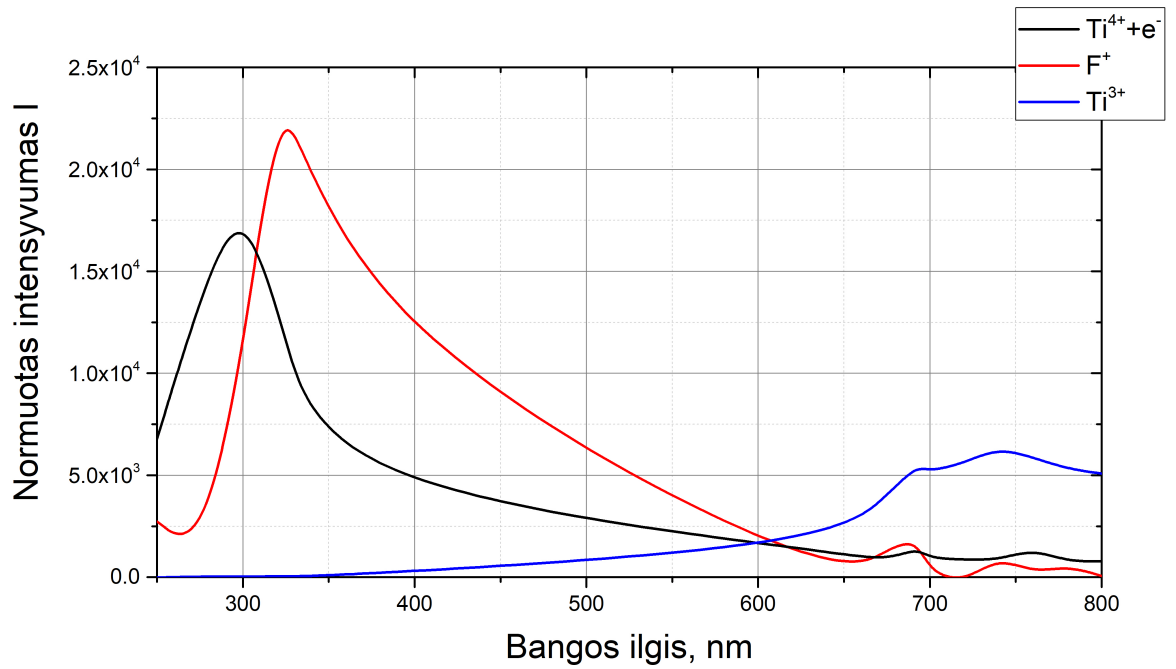
31 paveikslėlyje pateikti priemaišų ir defektų spektrai safyro bandiniuose, naudojant (29 pav. b) modelį. Priemaišų ir defektų spektrai atitinka teorines jų emisijos kreives. Kaip ir su a) modeliu, atsikartoja smailės ties 300 nm, 325 nm ir 750 nm. Panašūs rezultatai gauti ir kituose bandiniuose. Taigi, abu modeliai aprašo galimus procesus safyro bandiniuose.

Naudojant 29 pav. b) modelį gautos būsenų gesimo trukmių vertės pateiktos 2 lentelėje.

2 lentelė Safyro bandinių gesimo trukmių vertės, aproksimuojant trijų eksponenčių modeliu.

	τ_1	τ_2	τ_3
I bandinys	37 ns	200 ns	2785 ns
II bandinys	44 ns	207 ns	2783 ns
III bandinys	45 ns	219 ns	2785 ns
IV bandinys	48 ns	255 ns	2785 ns

Gauti defektų ir priemaišų spektrai analogiški, skiriasi tik koncentracijos atitinkamų defektų. Gesimo trukmės τ $Ti^{4+} + e^-$ priemaišoje centre lokalizuoto eksitono lygmens ir F^+ centrų skirtinguose bandiniuose skiriasi, kadangi juose yra skirtingos šių defektų koncentracijos. Kuo



31 pav. Defektų ir priemaišų spektrai, naudojant 29 pav. b) modelį I-jame bandinyje.

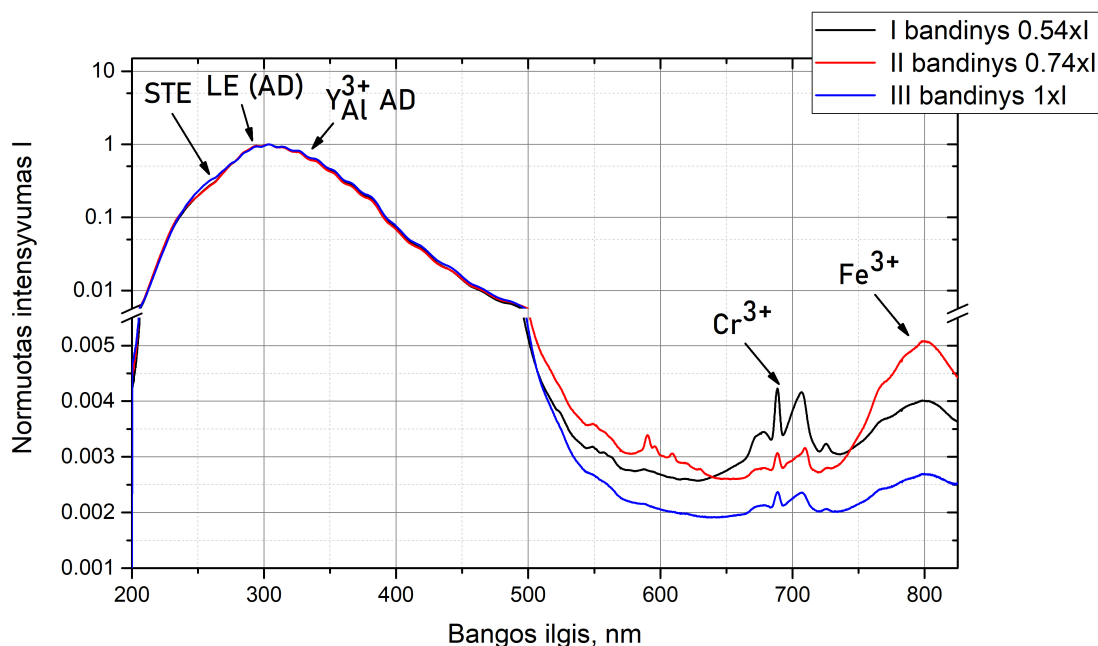
didesnis santykis tarp $Ti^{4+} + e^{-}$ priemaišoje pagautų eksitonų ir F^{+} centrų, tuo trumpesnė 300 nm ($Ti^{4+} + e^{-}$) spinduliuotės šuolio trukmė, kadangi F^{+} centrai veikia kaip gaudyklės. Kadangi energija perduodama į F^{+} centrus, tai šio lygmens gyvavimo trukmė ilgėja, tačiau ją mažina energijos pernaša į Ti^{3+} priemaišas.

3.2 YAG

Optinė gija buvo sugeneruota dar vienoje populiarioje lazerinėje terpėje - itrio aliuminio granato (YAG) kristale. Optinės gijos liuminescencijos spektrai buvo pamatuoti trijuose skirtingų gamintojų bandiniuose. Užregistruoti spektrai pateikti 32 pav.. Visi bandiniai buvo žadinami tokiomis pačiomis sąlygomis, tačiau gijos liuminescencijos intensyvumas skiriasi. Galima teigti, kad defektų ir priemaišų kiekis skirtingų gamintojų kristaluose yra nevienodas.

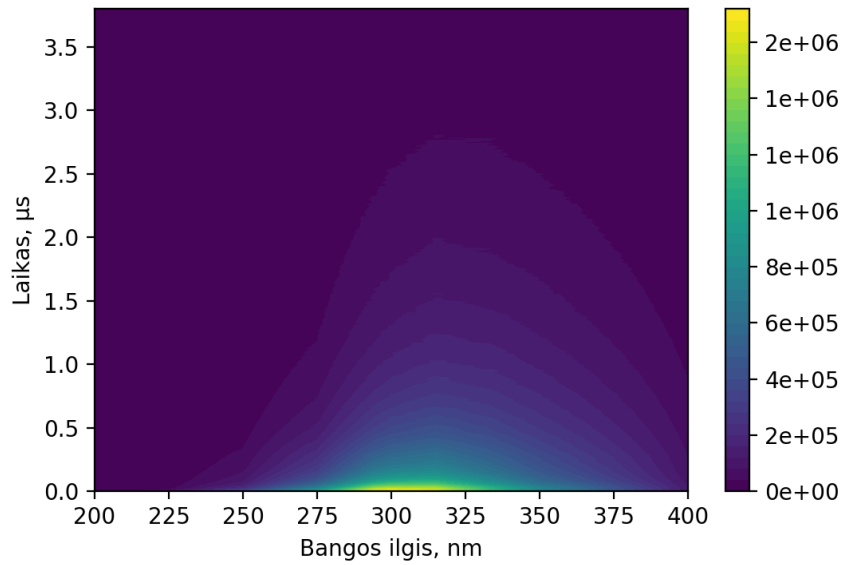
Visuose bandiniuose užregistruota plataus spektro spinduliuotė, kuri centruota ties 300 nm. Remiantis ankstesniais šių kristalų tyrimais manoma, kad ši spektrinė juosta galimai yra trijų komponentų superpozicija : 260 nm susijusi su surišių eksitonų rekombinacija (STE - ang. *self-trapped exciton*); 294 nm susijusi su eksitonais, lokalizuotais ties Y_{Al}^{3+} pakeistinių atomų defektų centrais (LE (AD) - ang. *Localized Exciton (Antisite Defect)*), 333 nm švytėjimas galimai dėl Y_{Al}^{3+} pakeistinių atomų defektų (AD - ang. *Antisite Defect*) .

Spektruose taip pat matomos kelios smailės, kurios pagal charakteringus bangos ilgius ir smailių formą galėtų būti priskirtos chromo Cr^{3+} priemaišų R linijos šuoliams [33] ir geležies Fe^{3+} priemaišoms [35].



32 pav. YAG bandinių liuminescencijos, žadinamos optine gija, spektrai.

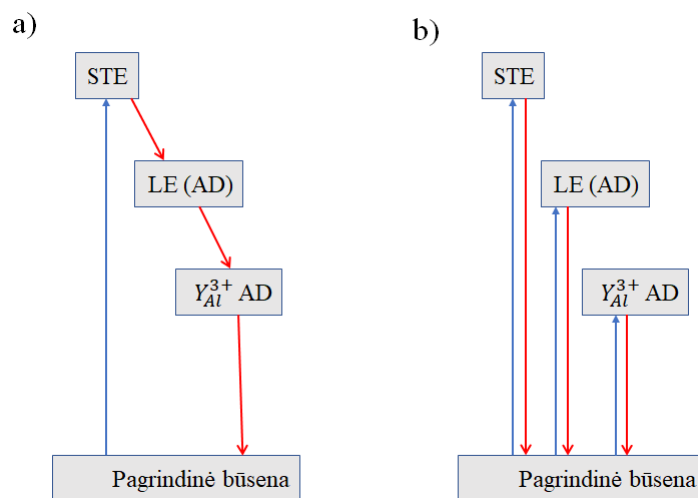
YAG bandiniuose taip pat atlikti matavimai su laikine skyra. Naudojantis laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu, pamatuotos ties 300 nm plataus spektro liuminescencijos gesimo kinetikos. Gauti rezultatai pateikti 33 pav.. Paveikslėlyje pateikti pirmojo bandinio liuminescencijos gesimo priklausomybė nuo bangos ilgio.



33 pav. YAG I bandinio liuminescencijos gesimo priklausomybė nuo bangos ilgio.

Šią plačią juostą galima bandyti nagrinėti dviem modeliais:

- Visų pirma sužadinama surišųjų eksitonų (STE) būseną ir energija palaipsniui perduodama į lokalizuotų eksitonų apie pakeistinių jonų defektą juostą (LE(AD)), po to į pakeistinių defektų juostą (Y_{Al}^{3+} AD) (33 pav. a)).
- Liuminescenciniai centrai sužadinami nepriklausomai (33 pav. b)).

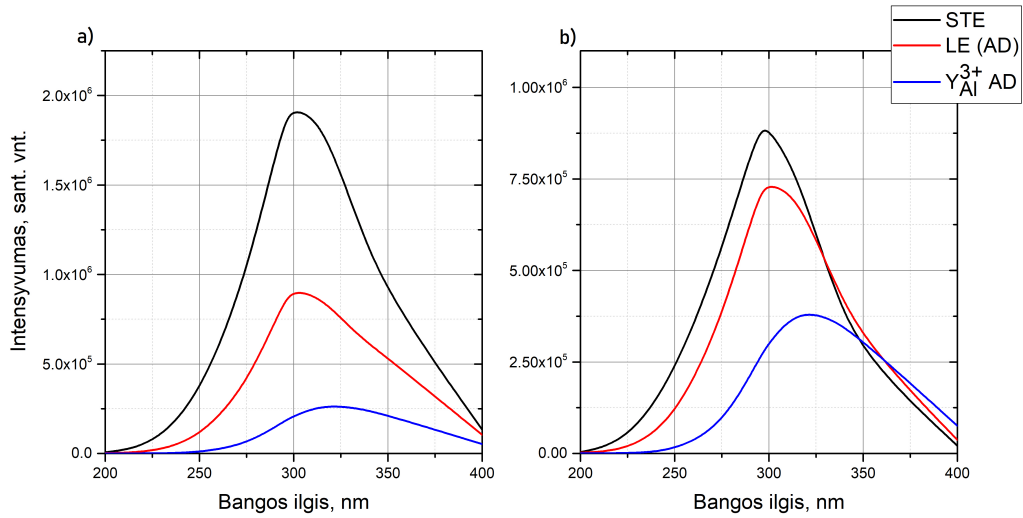


34 pav. Būsenų gesimo ties 300 nm YAG kristale galimi modeliai.

Naudojant šiuos du modelius gauti rezultatai aproksimuoti trimis eksponentėmis, kurių vėrtės: $\tau_1 = 52ns$, $\tau_2 = 340ns$, $\tau_3 = 1228ns$. Šios vėrtės konverguoja visuose bandiniuose, skiriasi tik amplitudžių vėrtės.

Naudojant 34 pav. a) modelį energija perduodama iš vieno liuminescencinio centro į kitą, (34 pav. b)) liuminescencinės juostos sužadindamos nepriklausomai. Jei naudojamas modelis, jog liuminescenciniai centrai yra nepriklausomi vieni nuo kito, galima sakyti, kad būsenos, kurios išspinduliuoja mažesnės energijos fotonus bandiniuose gėsta lėčiau.

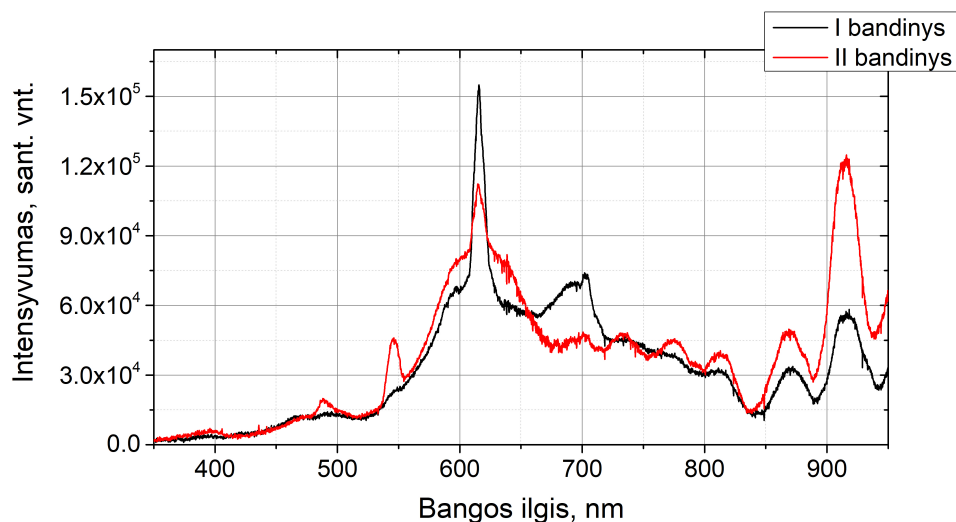
35 pav. pateikta atitinkamų liuminescencinių centrų spektrai naudojant skirtingus modelius. Rezultatai naudojant abu modelius labai panašūs, tačiau energijos perdavimo modelis tarp šių liuminescencinių centrų atitinka rezultatus, publikuotus anksčiau [24], kuriuose norint nustatyti vienu centrų virtimą kitais, reikalingos tam tikros eksperimento sąlygos: jų metu reikia keisti aplinkos temperatūrą nuo labai žemos iki aukštos. Galime teigti, kad YAG bandinių liuminescencijos ties 300 nm mechanizmą geriau aprašo energijos perdavimo modelis, kadangi jis sutampa su ankstesniais tyrimais. Optinėmis gijomis žadinama liuminescencija kristaluose yra parankesnis metodas tirti energijos pernašą tarp būsenų, kadangi eksperimentas gali būti vykdomas esant kambario temperatūrai.



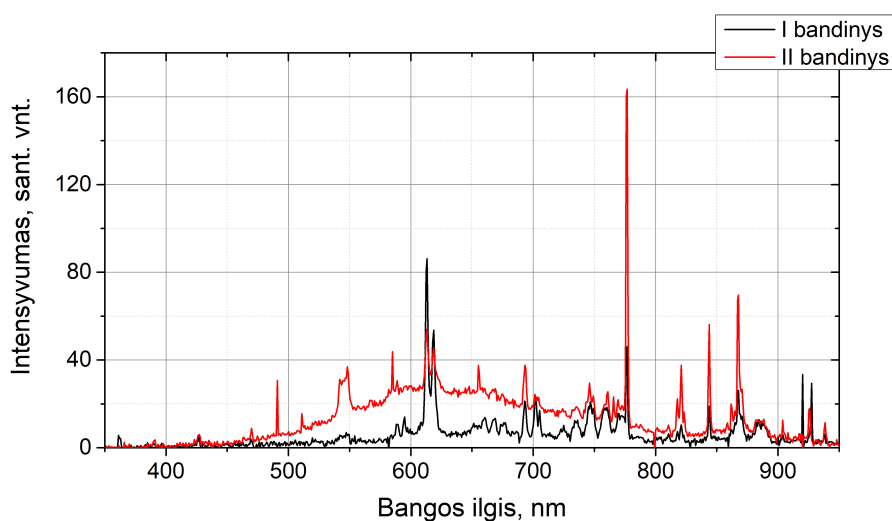
35 pav. Surištų eksitonų, eksitonų, lokalizuotų ties Y_{Al}^{3+} pakeistinių atomų defektų centrais, Y_{Al}^{3+} pakeistinių atomų defektų spektrai naudojant 33 pav. a) ir 33 pav. b) modelius.

3.3 KGW

Liuminescencijos spektrai, žadinant optine gija ir katodine spinduliuote, pavaizduoti atitinkamai 36 pav. ir 37 pav.. Šiuose spektruose galima išvelgti panašumų: žadinant skirtingais būdais atsikartoja ta tikros smailės, pavyzdžiui, smailės ties 545 nm, 616 nm, 700 nm, tačiau žadinant optine gija šių smailių skyra prastesnė. Skyra prastesnė gali būti dėl to, kad eksperimento metu norint surinkti daugiau šviesos, spektrometro plyšys buvo per daug atidarytas.



36 pav. KGW bandinių liuminescencijos, žadinamos optine gija, spektrai.



37 pav. KGW bandinių liuminescencijos, žadinamos įgreitintų elektronų pluoštu, spektrai.

Lyginant skirtingais žadinimo būdais gautus KGW liuminescencijos spektrus matome atsikartojančias smailes ties 545 nm, 616 nm ir 700 nm. Tai leidžia teigti, kad priemaišos, nule-

miančios signalus ties būtent šiais bangos ilgiais, egzistuoja tiek bandinio paviršiuje, tiek tūryje. Iš principo tai reiškia, kad apribojus kontinuumo surinkimą spektro registravimo metu atsikartojančius rezultatus būtų galima gauti atliekant matavimus tiek katodoliuminescencijos, tiek gijos liuminescencijos metodais.

Atliekant spektrinę analizę, nustatyta, bandinyje galėtų būti europio priemaišų, kadangi kadangi spektruose (tiek katodoliuminescencijos, tiek žadinant optine gija) galima išvelgti smailes ties, kurios atitinka ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (apie 590 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (apie 616 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (apie 700 nm) šuolius. Šių būsenų gyvavimo trukmė siekia milisekundžių eilę [41], tad turima įranga laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimui nebuvo tinkama pamatuoti tokias ilgas liuminescencijos gesimo trukmes. Kitų smailių tiksliai identifikuoti nepavyko.

KGW kristaluose optinės gijos liuminescuoja labai silpnai. Be to, tuo pačiu su gija generuojasi ir superkontinuumas, kurio spektras patenka į liuminescencijos spektrinį intervalą. Tad matomas spektras yra optinės gijos liuminescencijos ir kontinuumo superpozicija. Kontinuumą buvo bandyta apriboti, tačiau jo generavimosi efektyvumas šiame bandinyje didesnis nei optinės gijos indukuotos liuminescencijos. Galimai dėl to suprastėja skyra ir tokių išraiškingų smailių, kaip liuminescenciją žadinant elektronų pluoštu, negalime išskirti. Taigi, tiriant silpnai liuminescuojančius bandinius tinkamesnis bandinių žadinimas elektronų pluoštu. Tačiau, jei reikalingas norime eksperimentą atlikti kambario sąlygomis, nereikia nedidelis tikslumo ir norime jį atlikti eksperimentą sąlyginai greitai, optinės gijos generavimas yra tinkamas būdas įvertinti kristalo kokybę.

Išvados

1. Optinių gijų sugeneruota liuminescencija yra tinkamas metodas nelegiruotų kristalų priemaišų tyrimams. Skirtingų priemaišų indukuojamos spektrinės kreivės leidžia tiksliai jas identifikuoti bei pagal intensyvumą lyginti priemaišų kiekį tarp skirtingų bandinių.
2. Safyro bandiniuose liuminescencijos spektras susideda iš bandinyje esančių UV srityje šviečiančių F^+ centrų ir Ti^{4+} priemaišose pagautų eksitonų. Švytėjimas raudonoje spektro srityje susijęs su Ti^{3+} ir Cr^{3+} priemaišomis. Analizuojant liuminescencijos gesimo kinetikas globalinės analizės metodu įvertinta, kad procesus, vykstančius safyro bandiniuose, galima aprašyti dviem modeliais: energija yra pernešama iš Ti^{4+} priemaišose pagautų eksitonų į Ti^{3+} priemaišas, o F^+ gęsta nepriklausomai; arba egzistuoja energijos pernaša iš Ti^{4+} priemaišose pagautų eksitonų į F^+ centrus ir iš F^+ centrų į Ti^{3+} priemaišas.
3. YAG bandiniuose UV liuminescencija ties 300 nm yra surištųjų eksitonų rekombinacijos (STE - *self-trapped exciton*), eksitonų, lokalizuotų apie Y_{Al}^{3+} defektą (LE - *localized exciton*) liuminescencijos ir Y_{Al}^{3+} pakeistinių defektų liuminescencijos superpozicija. Liuminescencijos gesimo kinetikos atskleidžia, kad galima energijos pernaša tarp šių būsenų, kas jau buvo nustatyta ankstesniuose šių kristalų tyrimuose [24]. Be to, visuose skirtingų gamintojų bandiniuose egzistuoja chromo Cr^{3+} ir geležies Fe^{3+} priemaišos.
4. KGW bandinių spektruose, žadinant bandinį optine gija ir elektronų pluoštu, atsikartoja tos pačios smailės, kurios galėtų būti susijusios europio priemaišomis, todėl galima teigti, kad šios priemaišos egzistuoja tiek bandinio paviršiuje, tiek tūryje.

Literatūros sąrašas

- [1] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, New York, 2001).
- [2] A. H. Kitai, *Solid State Luminescence. Theory, materials and devices* (Springer, Netherlands, 1993).
- [3] R. J. D. Tilley, *Defects in Solids, 1st edition* (Springer, Netherlands, 1993).
- [4] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa, and E. Hanamura, *Excitonic Processes in Solids* (Springer, New York, 1986).
- [5] E. Gaižauskas, V. Sirutkaitis, *Kietojo kūno lazeriai* (Vilniaus universiteto leidykla, Vilnius, 2008).
- [6] A. J. Steckl, J. M. Zavada, Photonic applications of rare-earth-doped materials, *MRS Bull.*, **24**(09), 16–20 (1999).
- [7] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, and B. Dunn, Emission spectra of the doubly and triply ionized rare earths, *J. Opt. Soc. Am.*, **51**(8), 820 (1961).
- [8] S. Mitryukovskiy, *Coherent Secondary Radiation from Femtosecond Laser Filaments* (École Polytechnique, France, 2014).
- [9] A. Couairon and A. Mysyrowicz, Femtosecond filamentation in transparent media, *Phys. Rep.*, **441**(47) (2007).
- [10] P. F. Moulton, Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃, *J. Opt. Soc. Am.*, **3**(1), 125 (1986).
- [11] T. J. Turner and J. H. Crawford, Luminescence of the f center in sapphire, *Phys. Rev. B*, **19**(6), 3217 (1979).
- [12] B. D. Evans and M. Stapelbroek, Optical properties of the F^+ center in crystalline Al₂O₃, *Phys. Rev. B*, **18**(12), 7089–7098 (1978).
- [13] J. Valbis and N. Itoh, Electronic excitations, luminescence and lattice defect formation in α -Al₂O₃ crystals, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **116**(1-2), 171–189 (1991).
- [14] S. Zinkle and C. Kinoshita, Defect production in ceramics, *J. Nucl. Mater.*, **251**, 200–217 (1997).
- [15] F. T. Gamble, R. H. Bartram, C. G. Young, O. R. Gilliam, and P. W. Levy, Electron-spin resonances in gamma-ray-irradiated aluminum oxide, *Phys. Rev.*, **134**(3A), A589–A595 (1964).

- [16] P. Jonnard, C. Bonnelle, G. Blaise, G. Rémond, and C. Roques-Carmes, F^+ and F centers in α - Al_2O_3 by electron-induced x-ray emission spectroscopy and cathodoluminescence, *J. Appl. Phys.*, **88**, 6413 (2000).
- [17] S. Sugano and Y. Tanabe, Absorption spectra of Cr^{3+} in Al_2O_3 , *J. Phys. Soc. Japan*, **13**(8), 880–889 (1958).
- [18] A. Makhov, V.N. nad Lushchik, C. Lushchik, M. Kirm, E. S. Vasil'chenko, Vielhauser, V. Harutunyan, and E. Aleksanyan, Luminescence and radiation defects in electron-irradiated Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **266**(12-13), 2949–2952 (2008).
- [19] K. H. Lee, G. E. Holmberg, and J. H. Crawford, Hole centers in γ -irradiated, oxidized Al_2O_3 , *Solid State Commun.*, **20**(3), 183–185 (1976).
- [20] T. J. Turner and J. H. Crawford, V centers in single crystal Al_2O_3 , *Solid State Commun.*, **17**(2), 167–169 (1975).
- [21] W. A. Runciman, Sapphire luminescence under x-ray excitation, *Solid State Commun.*, **6**, 537 (1968).
- [22] B. R. Namozov, M. E. Fominich, R. I. Zakharchenya, and V. V. Myurk, Structure of the self-trapped exciton luminescence in α - Al_2O_3 , *Phys. Solid State*, **40**, 837–838 (1998).
- [23] J. B. Varley, A. Janotti, C. Franchini, and C. G. Van de Walle, Role of self-trapping in luminescence and p -type conductivity of wide-band-gap oxides, *Phys. Rev. B*, **85**(8), 081109 (2012).
- [24] Y. Zorenko, A. Voloshinovskii, V. Savchyn, T. Voznyak, M. Nikl, K. Nejezchleb, V. Mikhailin, V. Kolobanov, and D. Spassky, Exciton and antisite defect-related luminescence in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnets, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244**, 2180–2189 (2007).
- [25] S. Geller, G. P. Espinosa, L. D. Fullmer, and P. B. Crandall, Thermal expansion of some garnets, *MRS Bull.*, **7**(11), 1219–1224 (1972).
- [26] I. Kamenskikh, C. Pedrini, A. Petrosyan, and A. Vasil'ev, Trapping and self-trapping in ytterbium-doped oxides with charge transfer luminescence, *J. Lumin.*, **129**(12), 1509–1513 (2009).
- [27] D. Kudarauskas, G. Tamošauskas, M. Vengris, and A. Dubietis, Filament-induced luminescence and supercontinuum generation in undoped, Yb doped, and Nd-doped yag crystals, *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 041103 (2018).

- [28] H. Yagi, T. Yanagitani, H. Yoshida, M. Nakatsuka, and K. Ueda, The optical properties and laser characteristics of Cr^{3+} and Nd^{3+} co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics, *Opt. Laser Technol.*, **39**(6), 1295–1300 (2007).
- [29] C. R. Varney, S. M. Reda, D. T. Mackay, M. C. Rowe, and F. A. Selim, Strong visible and near infrared luminescence in undoped yag single crystals, *AIP Adv.*, **1**(4), 042170 (2011).
- [30] A. Speghini, F. Piccinelli, and M. Bettinelli, Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: The garnet family, *Opt. Mater.*, **33**(3), 247–257 (2011).
- [31] M. Gaft, R. Reisfeld, and G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, 2nd edition* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2015).
- [32] P. Hong, X. X. Zhang, C. W. Struck, and B. Di Bartolo, Luminescence of Cr^{3+} and energy transfer between Cr^{3+} and Nd^{3+} ions in yttrium aluminum garnet, *J. Appl. Phys.*, **78**(7), 4659–4667 (1995).
- [33] H. Yagi, T. Yanagitani, H. Yoshida, M. Nakatsuka, and U. K., The optical properties and laser characteristics of Cr^{3+} and Nd^{3+} co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics, *Opt. Laser Technol.*, **39**, 1295–1300 (2007).
- [34] S. R. Rotman, C. Warde, H. L. Tuller, and J. Haggerty, Defect property correlations in garnet crystals. v. energy transfer in luminescent yttrium aluminum–yttrium iron garnet solid solutions, *J. Appl. Phys.*, **66**(7), 3207–3210 (1989).
- [35] X. Zhou, X. Luo, B. Wu, S. Jiang, L. Li, X. Luo, and Y. Pang, The broad emission at 785 nm in $\text{yag}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} phosphor, *Spectrochim. Acta A*, **190**, 76–80 (2018).
- [36] L. E. Bausa, I. Vergara, F. Jaque, and J. G. Sole, Ultraviolet laser excited luminescence of ti-sapphire, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**(49), 9919–9925 (1990).
- [37] R. C. Powell, G. E. Venikouas, L. Xi, J. K. Tyminski, and M. R. Kokta, Thermal effects on the optical spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$, *J. Chem. Phys.*, **84**(2), 662–665 (1986).
- [38] V. B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, and M. S. Mykhaylyk, Luminescence studies of ti-doped Al_2O_3 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation, *Appl. Phys. Lett.*, **86**(10), 101909 (2005).
- [39] P. Lacovara, L. Esterowitz, and M. Kokta, Growth, spectroscopy, and lasing of titanium-doped sapphire, *IEEE J. Quantum Electron.*, **21**(10), 1614–1618 (1985).
- [40] S. N. Bagaev, V. I. Dashkevich, and et al., 25% $\text{Eu}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ laser crystal: spectroscopy and lasing on the $^5d_0 \rightarrow ^7f_4$ transition., *Quantum Elec.*, **41**(3), 189–192 (2011).

- [41] P. A. Loiko, V. I. Dashkevich, and et al., Spectroscopic characterization and pulsed laser operation of $\text{Eu}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ crystal, *Laser Phys.*, **23**(10), 105811 (2013).
- [42] W. F. Krupke, Ytterbium solid-state lasers. the first decade., *IEEE J. Quantum Electron.*, **6**(6), 1287–1296 (2000).
- [43] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama, and A. A. Kaminskii, Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanocrystalline ceramics — a new generation of solid state laser and optical materials., *J. Alloys Compd.*, **341**(1-2), 220–225 (2002).
- [44] N. P. Barnes and B. M. Walsh, Amplified spontaneous emission-application to Nd:YAG lasers., *IEEE J. Quantum Electron.*, **35**(1), 101–109 (1999).
- [45] B. Li, G. L. Harnagel, and R. R. Craig, Performance and reliability of high power multi-mode lasers between 0.8 μm and 1 μm , *Proc. SPIE*, **3285**, 93–97 (1998).
- [46] D. L. Sipes, Highly efficient neodymium:yttrium aluminum garnet laser end pumped by a semiconductor laser array., *Appl. Phys. Lett.*, **47**(2), 74–76 (1985).
- [47] A. F. Borghesani, C. Braggio, G. Carugno, F. Chiossi, and M. Guarise, Cathodo- and radioluminescence of $\text{Tm}^{3+}:\text{yag}$ and in $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ extended wavelength range, *J. Lumin.*, **190**, 29–36 (2017).
- [48] M. Vengris, *Kinetinė spektroskopija: paskaitų konspektas* (Vilniaus universitetas, Vilnius, 2006-2008).
- [49] K. Redeckas, *Elektroniniai virsmai ir struktūrinė dinamika fotochrominiuose bei fotosintetiniuose pigmentuose* (Vilniaus universitetas, Vilnius, 2016).

ŠVIOSOS GIJŲ LIUMINESCENCIJA NELEGIRUOTOSE LAZERINĖSE TERPĖSE

Akvilė Bunkevičiūtė

Santrauka

Liuminescencija - spontaniškas šviesos fotonų išspinduliavimas elektronui peršokant iš sužadintos į pagrindinę būseną. Jos sužadinimui nelegiruotose lazerinėse terpėse galima taikyti įvairius metodus tokius kaip katodoliuminescencija, rentgenoliuminescencija, optinės gijos.

Šiame darbe liuminescencijos žadinimui yra pasitelkiamos optinės gijos. Jų generavimui užtenka femtosekundinio lazerio ir nereikia specialių optinių elementų bei atlikti eksperimentus vakuuminėje kameroje, dėl ko šis metodas yra daug patogesnis už anksčiau minėtuosius. Be to, o tiriant medžiagos optines savybės labiau tinka naudoti optinį sužadinimą. Taip pat žadinant liuminescenciją kristaluose optinėmis gijomis galima stebėti sužadintų būsenų spektrinio signalo gesimo kinetikas, o tai suteikia papildomos informacijos apie medžiagoje esančias priemaišas ar defektus, ko negali suteikti nei žadinimas katodoliuminescencija, nei rentgenoliuminescencija. Taigi, optinės gijos yra palyginti paprastas, tačiau informatyvus ir nedestruktyvus būdas tirti kristalines terpes ir įvertinti jų kokybę.

Optinėms gijoms sugeneruoti femtosekundinio lazerio spinduliuotė turėjo būti fokusuojama į bandinį. Defektų ir priemaišų indukuotai liuminescencijai sužadinti gijų smailinis intensyvumas turi būti pakankamai aukštas, tačiau neviršyti medžiagos pažaidos slenksčio. Tuomet liuminescencijos spektrai yra registruojami bandiniui iš šono, pačią liuminescenciją generuojant jo paviršiuje ir tūryje.

Pagrindinis šio darbo tikslas - atlikti optinės gijos indukuotos liuminescencijos spektrinius ir laikinius tyrimus populiariose skirtingų gamintojų nelegiruotose lazerinėse terpėse: *YAG*, Al_2O_3 , *KGW*. Įvertinti metodo tinkamumą tirti lazerinių kristalų optinę kokybę.

FILAMENT-INDUCED LUMINESCENCE IN UNDOPED LASER HOST MATERIALS

Akvilė Bunkevičiūtė

Summary

Luminescence is the light emitting process when an electron jumps from excited to a ground state. In undoped laser host material luminescence could be generated in various ways: using optical filaments, accelerated electrons (cathodoluminescence), X-ray beam (X-ray luminescence), etc.

In this work we are using filaments of light in order to induce luminescence and observe the resulting spectrum. This method is more convenient compared to cathodoluminescence or X-ray luminescence because the specimen is excited by laser beam. In this way, we have a system which is easily adjustable, requires no complex optical elements and no vacuum chamber is needed. Besides, it allows to study decay of excited states which is not possible during other experiments. Use of filaments in luminescence spectroscopy could be nondestructive way to examine transparent solid material in order to determine it's quality.

Luminescence was generated by using filaments of light. High intensities are needed are needed to generate it and yet no optical damage should be induced in the specimen. In this experiment these intensities are reached by focusing femtosecond laser pulses into the specimen. The peak intensity of the filament is sufficient to excite impurities and charge carriers in the material. The filament induced luminescence from both surface and volume is observed and registered from the side of the filament.

The main purpose of this work is to perform spectral and time resolved measurements in most popular undoped laser host materials such as YAG, Al_2O_3 , KGW and estimate method suitability in order to investigate purity of laser host materials. Specimens were provided by different manufacturers.

1. INTRODUCTION

Luminescence is the light emitting process when an electron jumps from excited to a ground state. In undoped laser host material luminescence could be generated in various ways: using optical filaments, photons of light, accelerated electrons, X-ray beam, etc. Luminescence in undoped laser host media occurs because of various defects and impurities.

Cathodoluminescence is the most common method to investigate undoped laser crystals. However, we are offering to use filaments of light because this method has a few advantages compared to other methods: the system is easily adjustable, requires no complex optical elements and no vacuum chamber is needed. Besides, it allows to study decay of excited states which is not possible during other experiments.

In this work we are comparing two different specimen excitation methods when luminescence is induced by filaments and with accelerated electrons. However, the main purpose of this work is to prove filament induced luminescence's suitability to investigate quality of laser host materials.

3. SAPPHIRE SAMPLES

Luminescence at 330 nm is caused by F^+ - center defects existing in **Sapphire** samples [1]. Furthermore, in both samples there is an emission centered at 760 nm which appears because of Ti^{3+} -impurities [2].

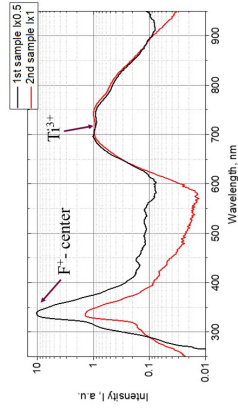


Figure 2. Filament induced luminescence spectra in Sapphire samples

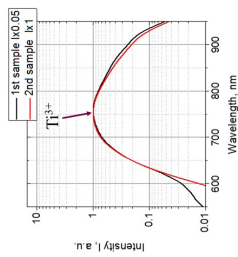


Figure 3. Cathodoluminescence spectra in Sapphire samples

5. KGW SAMPLES

In **KGW** samples there are two sharp peaks at 612 ir 620 nm. They could appear because of existence of Eu^{3+} ions in these samples [6].

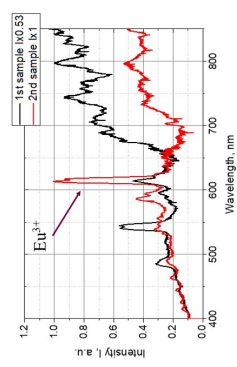


Figure 6. Filament induced luminescence spectra in KGW samples

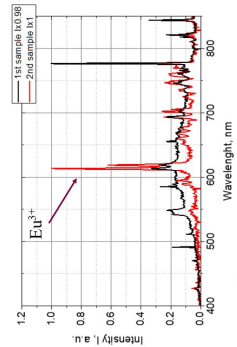


Figure 7. Cathodoluminescence spectra in KGW samples

2. EXPERIMENT SCHEME

The filament is generated by focusing **Light Conversion** femtosecond **PHAROS** laser (central wavelength $\lambda=1030$ nm) beam with $f=+100$ mm lens into specimen. The filament is located near **Andor Shamrock SR500** spectrometer input slit. Spectra were registered by **Ador iXon+** CCD camera.

Cathodoluminescence was generated by **CITL MK5-2** accelerated electron beam source. Spectra were measured by **Ocean Optics** spectrometer. Cathodoluminescence spectra in UV range are limited by **CITL MK5-2** vacuum chamber window's transmittance.

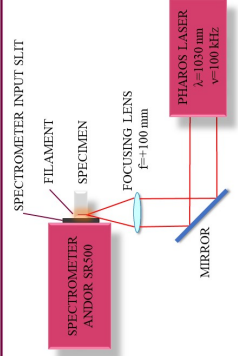


Figure 1. Schematic diagram for filament induced luminescence registration.

4. YAG SAMPLES

All **YAG** samples have emission centered 300 nm which is caused by superposition of antisite defect Y_{Al}^{2+} and localized exciton around antisite defect **LE** (Y_{Al}^{2+}) luminescence [3]. Peaks around 688 nm could be related to Cr^{3+} ion R-line emission [4], 800 nm luminescence could be caused by Fe^{3+} impurities [5].

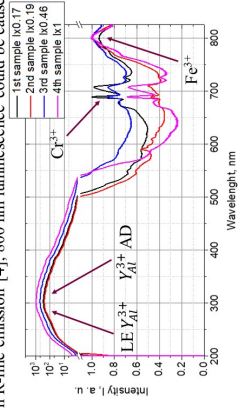


Figure 4. Filament induced luminescence spectra in YAG samples

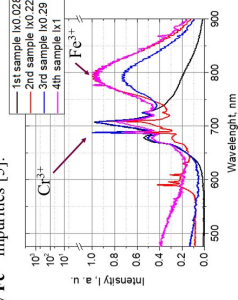


Figure 5. Cathodoluminescence spectra in YAG samples

6. CONCLUSIONS

1. Characterizing lines of impurities are repeated in both experiments. On the other hand, it can be seen that the characteristic peaks differ in intensity, depending on the type of the excitation.
2. Generation of optical filament is a suitable way to investigate luminescence in samples which have intense luminescence.
3. When intensity is low, it is better to use cathodoluminescence experiment because light is gathered from a larger area of the sample's surface.

7. REFERENCES

- [1] T.J. Turner and F. H. Crawford, Luminescence of the center in sapphire, *Phys. Rev. B*, **19**(6), 3217 (1979).
- [2] L. E. Bansa, I. Vergara, F. Jaque and J. G. Sole, Ultraviolet laser excited luminescence of Ti:sapphire, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**(49), 9919-9925 (1990).
- [3] Y. Zoranko, A. Voloshinovskii, V. Savochyn, T. Voronjak, M. NRI, K. Nejechaleh, V. Mikhalin, V. Kolobanov, and D. Spassky, Exciton and antisite defect-related luminescence in $Lu_2Al_2O_7$ and $Y_2Al_2O_7$ garnets, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244**, 2180-2189 (2007).
- [4] H. Yagi, T. Yamaguchi, H. Yoshida, M. Nakatsuka, and U. K., The optical properties and laser characteristics of Cr^{3+} and Nd^{3+} -co-doped $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics, *Opt. Laser. Technol.*, **39**, 1295-1300 (2007).
- [5] X. Zhou, X. Luo, B. Wu, S. Jiang, L. Li, X. Luo, and Y. Pang, The broad emission at 785 nm in Y_3Ce^{3+} , Cr^{3+} phosphor, *Spectrochim. Acta A*, **190**, 76-80 (2018).
- [6] P. A. Lohko, V. I. Daskievich, et al., Spectroscopic characterization and pulsed laser operation of Eu^{3+} :KGd(WO₄)₂ crystal, *Laser Phys.*, **23**(10), 105811 (2013).