

Динамика двухфотонного пикосекундного поглощения в кристаллах ZnWO_4 и PbWO_4

В. И. Луканин, Д. С. Чунаев, А. Я. Карасик¹⁾

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 марта 2010 г.

Представлен метод исследования динамики межзонного двухфотонного поглощения при возбуждении нелинейной среды последовательностью пикосекундных лазерных импульсов переменной интенсивности и непрерывным пробным излучением. При облучении кристаллов ZnWO_4 и PbWO_4 цугом 523.5 нм импульсов длительностью 20 пс в изначально прозрачных кристаллах при интенсивностях возбуждения 5–140 ГВт/см² обнаружено наведенное поглощение, приводящее к гистерезису в зависимости величины поглощения от интенсивности лазерного возбуждения и непрозрачности кристаллов на длине волны возбуждения. При 523.5 нм пикосекундном возбуждении кристаллов измерены кинетики роста и последующей релаксации поглощения на длине волны пробного непрерывного 633 нм излучения. В кристаллах при 300 К выявлена экспоненциальная составляющая роста поглощения с зависящей от направления линейной поляризации возбуждения временной константой $\tau = 2\text{--}3.5$ мкс для ZnWO_4 и $\tau = 8\text{--}9.5$ мкс для PbWO_4 . Кинетики релаксации поглощения в кристаллах имеют сложный характер с выходом на экспоненту на дальней стадии с постоянной $\tau = 40\text{--}130$ мс для ZnWO_4 и $\tau = 12\text{--}80$ мс для PbWO_4 .

Исследования оптических свойств оксидных кристаллов и, в частности, кристаллов вольфраматов двухвалентных металлов актуальны вследствие использования последних в качестве детекторов ионизирующего излучения [1, 2], а также перспективных нелинейных оптических материалов, например, преобразователей частоты лазерного излучения с использованием вынужденных процессов комбинационного рассеяния (ВКР) и четырехфотонного смешения [3–5]. Для практических применений кристаллов необходимо знать скорость сцинтилляционного отклика. В связи с этим особый интерес представляют вопросы, связанные с созданием и релаксацией электронных возбуждений в кристаллах. Наряду с хорошо развитыми методами линейной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, использование методов двухфотонной нелинейной спектроскопии открывает дополнительные возможности, связанные с селективным возбуждением электронных состояний в зоне проводимости с помощью мощного пико-фемтосекундного лазерного излучения, а также с различием правил отбора для одно- и двухфотонных процессов возбуждения [6]. Кроме того, исследование механизмов нелинейного поглощения в чистых и активированных кристаллах и стеклах и измерение коэффициентов двухфотонного поглощения представляет самостоятельный интерес (см. [7, 8] и ссылки в них).

В данной работе мы представляем метод исследования двухфотонного поглощения при возбуждении нелинейной среды последовательностью пикосекундных лазерных импульсов переменной интенсивности и непрерывным пробным лазерным излучением. Данный метод позволяет в реальном времени с пикосекундным временным разрешением исследовать динамику возбуждения и релаксации наведенного поглощения в широком временном диапазоне, ограничиваемым параметрами регистрирующей аппаратуры.

Для исследования мы выбрали известные кристаллы: PbWO_4 – со структурой шеелита и ZnWO_4 – со структурой вольфрамита [1–4]. Спектры пропускания кристаллов в видимой области, измеренные в неполяризованном свете и показывающие край полосы зонного поглощения вблизи длины волны $\lambda = 330$ нм, представлены на рис.1. Величины предельного пропускания в спектрах ограничиваются френелевским отражением на полированных гранях кристаллов. (Показатели преломления ~ 2.25 и 2.15 для вольфрамата Zn и Pb, соответственно.)

Возбуждение кристаллов осуществлялось излучением второй гармоники с $\lambda = 523.5$ нм Nd:YLiF₄-лазера с пассивной синхронизацией мод [9]. Лазер с частотой следования 3 Гц излучал ~ 100 нс цуги спектрально-ограниченных импульсов длительностью 20 пс с энергией одномодового излучения до 3 мДж (рис.2). Линейно поляризованное 523.5 нм излучение второй гармоники с гауссовым профилем пучка после светоделительной клиновидной стеклянной

¹⁾ e-mail: karasik@lst.gpi.ru

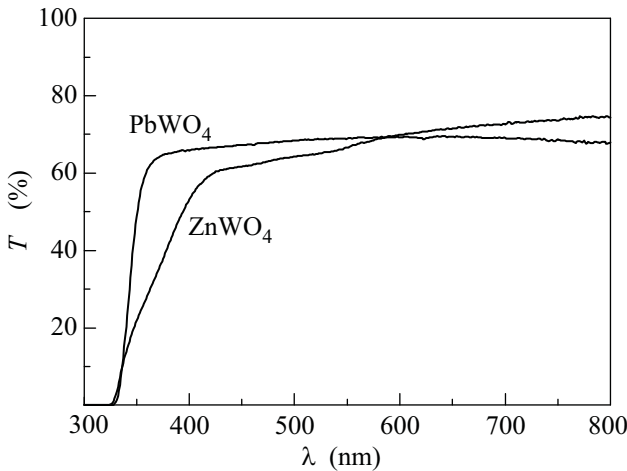


Рис.1. Спектры пропускания кристаллов ZnWO_4 и PbWO_4

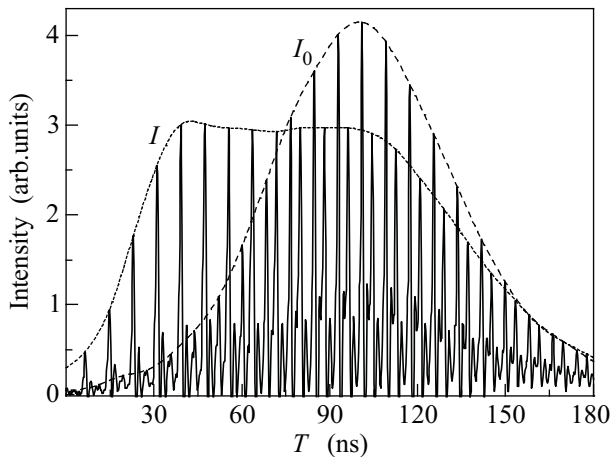


Рис.2. Осциллограммы цугов 523.5 нм импульсов на входе (I_0) (огibaющая цуга показана штриховой кривой) и выходе (I) (огibaющая цуга показана пунктиром) кристалла ZnWO_4 длиной 18 мм

ной пластинки, направляющей часть излучения на быстрый лавинный Ge фотодиод, фокусировалось линзой в исследуемый кристалл в пятно с полушириной ~ 24 мкм. За кристаллом сколмированное с помощью линзы излучение направлялось на дифракционную решетку и далее на тот же самый фотодиод. В результате фотодиод регистрировал два сигнала, соответствующие интенсивности излучения на входе и выходе кристалла. Оба сигнала, задержанные относительно друг друга на 3.4 нс, анализировались цифровым осциллографом Tektronix DPO 4104 с полосой усиления 1 ГГц, определяющей временное разрешение данной системы регистрации. Энергия излучения на входе и выходе кристалла ослаблялась ка-

либрованными нейтральными светофильтрами и измерялась пироэлектрическим детектором J3-05. Измерения осциллограмм, как правило, проводились за одну лазерную вспышку, что позволяло, в частности, существенно уменьшить влияние геометрического фактора на точность измерения по сравнению с использованием для возбуждения одиночного импульса и последующим накоплением и усреднением сигнала за много лазерных вспышек.

На рис.2 представлены осциллограммы цугов лазерных импульсов на входе (I_0) (огibaющая цуга показана штриховой линией) и выходе (I) (огibaющая цуга показана пунктиром) кристалла ZnWO_4 длиной 18 мм. Видно, что форма цуга на выходе кристалла становится более плоской: импульсы на фронте цуга сравниваются по интенсивности с импульсами на вершине цуга. Подобная картина наблюдалась нами и для кристалла PbWO_4 длиной 30 мм и объясняется эффектом ограничения интенсивности при многофотонном поглощении [7]. В нашем случае энергия фотона возбуждения $h\nu$ соответствует области прозрачности кристаллов (рис.1) и выполняется условие для двухфотонного межзонного поглощения: $h\nu < E_g < 2h\nu = 4.73$ эВ. Из [10, 11], где измерялись спектры неселективного возбуждения люминесценции, следует, что кристалл со структурой шеелита, в частности PbWO_4 , при 300 К имеет широкую полосу поглощения в диапазоне энергий 3.5–4.8 эВ, обусловленную переходами с переносом электрона в WO_4^{2-} группе.

На рис.3 представлена зависимость обратного пропускания или отношения интенсивности излучения на входе и выходе кристалла ZnWO_4 длиной 18 мм ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 , полученная простым делением амплитуд соответствующих импульсов двух осциллограмм (рис.2) с учетом измеренной энергии для двух цугов импульсов. Данная зависимость получена для направления линейной поляризации возбуждения, перпендикулярного оптической оси кристалла C_2 ($\mathbf{E} \perp C_2$). При начальных значениях I_0 менее 2 ГВт/см² отношение I_0/I близко к значению 1.5 и определяется френелевским отражением от двух граней кристалла. При последовательном увеличении интенсивности импульсов возбуждения из первой половины цуга (треугольники) наблюдается монотонный рост поглощения, и при значении $I_0 \sim 140$ ГВт/см² величина обратного пропускания кристалла возрастает до значения ~ 30 . Далее при последовательном уменьшении интенсивности импульсов накачки из второй половины цуга (кружки) в зависимости обратного пропускания от I_0 (рис.3) наблюдается гистерезис, а отношение I_0/I

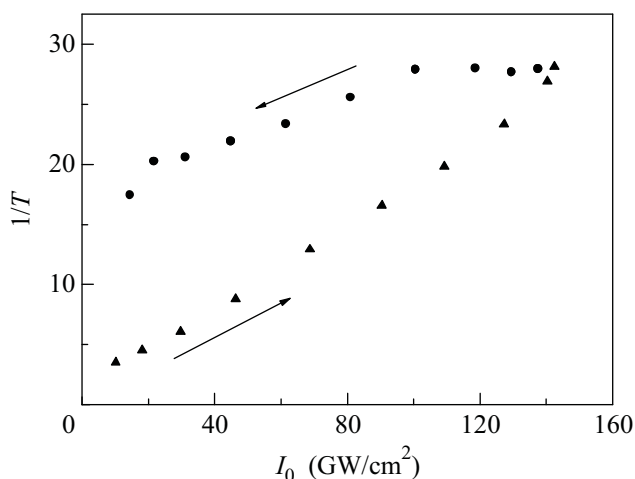


Рис.3. Зависимость отношения интенсивности 523.5 нм излучения на входе и выходе кристалла $ZnWO_4$ длиной 18 мм ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 . Направление линейной поляризации возбуждения перпендикулярно оптической оси кристалла C_2 ($\mathbf{E} \perp C_2$). Стрелки показывают направление последовательного роста интенсивности I_0 импульсов возбуждения из первой половины цуга (треугольники) и уменьшение интенсивности импульсов возбуждения из второй половины цуга (кружки) (рис.2)

плавно уменьшается до значения ~ 18 . При другой поляризации возбуждения ($\mathbf{E} \parallel C_2$) зависимость I_0/I от I_0 несколько видоизменяется, но в целом подобна приведенной на рис.3. Из зависимости рис.3 следует, что в кристалле $ZnWO_4$ в результате его облучения мощными пикосекундными импульсами на длине волны возбуждения 523.5 нм наводится поглощение с временем жизни, превышающим длительность цуга накачки 180 нс.

На рис.4 приведена измеренная зависимость отношения интенсивности излучения на входе и выходе кристалла $PbWO_4$ длиной 30 мм ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 при ортогональной ориентации направления поляризации к оптической оси кристалла ($\mathbf{E} \perp C_4$). Так же, как и для $ZnWO_4$, в данной зависимости имеет место рост поглощения при увеличении интенсивности возбуждения, а при значении $I_0 \sim 110 \text{ ГВт/см}^2$ кристалл становится практически непрозрачным; и также имеет место гистерезис и наведенное поглощение.

Коэффициент нелинейного поглощения в нашем случае может быть записан в виде

$$k = \alpha(t) + \beta I_0,$$

где $\alpha(t)$ – коэффициент поглощения, зависящий от времени, β – коэффициент двухфотонного поглоще-

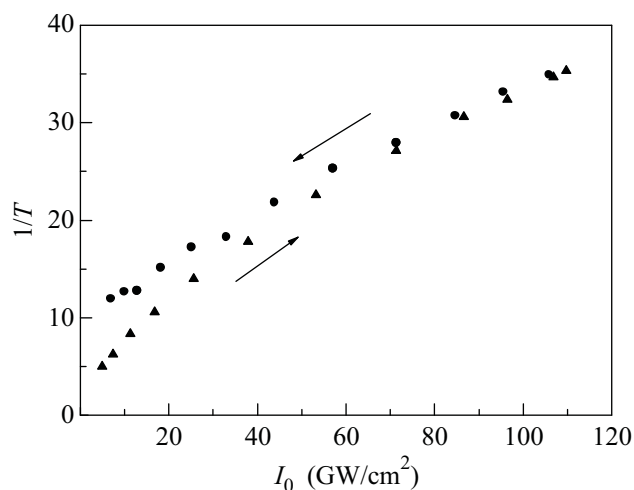


Рис.4. Зависимость отношения интенсивности излучения на входе и выходе кристалла $PbWO_4$ длиной 30 мм ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 . Направление линейной поляризации возбуждения перпендикулярно оптической оси кристалла ($\mathbf{E} \perp C_4$). Стрелки показывают направление последовательного роста интенсивности I_0 импульсов возбуждения из первой половины цуга (треугольники) и уменьшение интенсивности импульсов возбуждения из второй половины цуга (кружки) (рис.2)

ния. Как правило, в условиях поглощения α , не зависящего от времени, коэффициент β определяется по углу наклона линейной зависимости обратного пропускания ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 [7, 8]. Как видно из рис.3 и 4, полученные зависимости для обоих кристаллов не описываются линейной зависимостью вследствие проявляющегося при использованных интенсивностях возбуждения и зависящего от времени наведенного поглощения. В результате корректное определение константы β затруднено.

Для измерения кинетики наведенного поглощения мы использовали следующий подход. Наряду с пикосекундным излучением с помощью второй светодетекторной пластинки в кристалл вводилось коллинарное пробное непрерывное излучение He-Ne-лазера с $\lambda = 632.8 \text{ нм}$. Прошедшее кристалл пробное излучение после дифракционной решетки направлялось в фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-79) и затем анализировалось осциллографом. (Временное разрешение схемы регистрации $\sim 4 \text{ нс}$ в этом случае определялось свойствами ФЭУ.)

На рис.5а, 6а (в верхней части) показаны измеренные с помощью фотодиода осциллограммы лазерного возбуждения, а соответствующие этим возбуждениям и измеренные на $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ с помощью

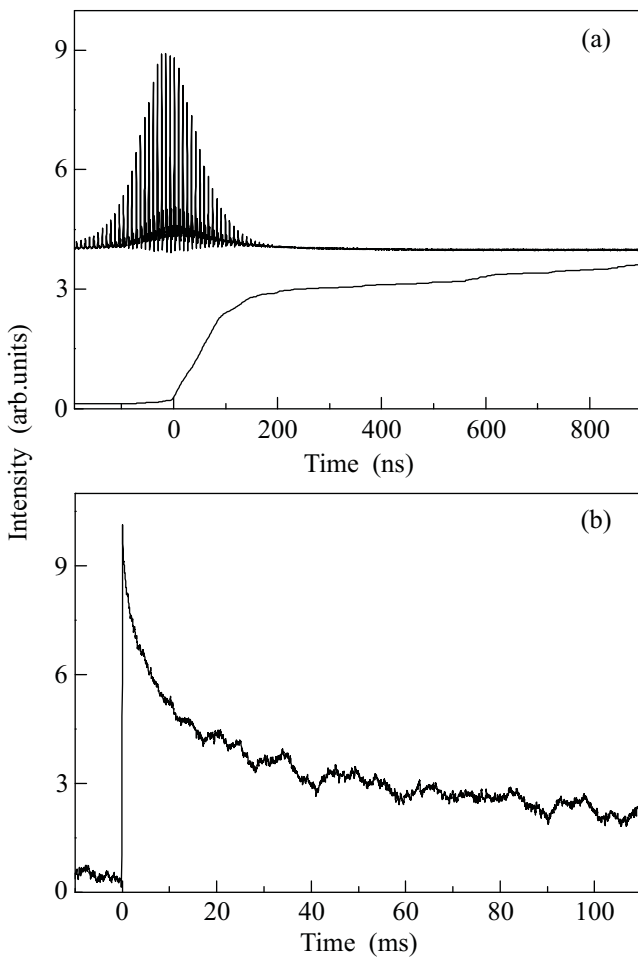


Рис.5. Осциллограмма лазерного возбуждения (верхняя часть (a)), и соответствующие этому возбуждению и измеренные при 300 К на $\lambda = 632.8$ нм с помощью ФЭУ осциллограммы прошедшего 18 мм кристалл ZnWO_4 ($\mathbf{E} \perp C_2$) излучения (нижняя часть рис.(a) и (b))

ФЭУ осциллограммы прошедшего кристаллы ZnWO_4 и PbWO_4 излучения, представлены в нижней части рис.5а, 6а и на рис.5б, 6б. Измеренные при пикосекундном 523.5 нм лазерном возбуждении осциллограммы отражают кинетики роста (а) и релаксации (б) наведенного в кристаллах при 300 К поглощения. В кинетиках наведенного поглощения для обоих кристаллов наблюдается быстрая стадия роста поглощения (рис.5а, 6а) и медленная стадия роста поглощения, продолжающаяся и после ухода из кристалла пикосекундных импульсов. Отметим, что заметный рост поглощения начинает проявляться с приходом наиболее интенсивных пикосекундных импульсов цуга накачки. Кинетики роста поглощения для обоих кристаллов описываются суммой экспонент с зависящими от направления линейной по-

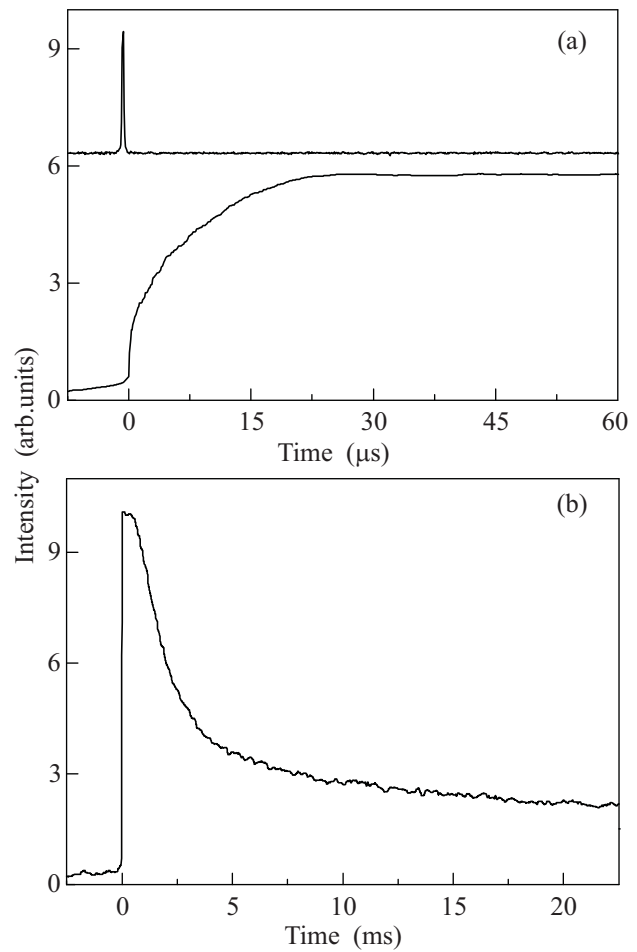


Рис.6. Осциллограмма лазерного возбуждения (верхняя часть (a)), и соответствующие этому возбуждению и измеренные при 300 К на $\lambda = 632.8$ нм с помощью ФЭУ осциллограммы прошедшего 30 мм кристалл PbWO_4 ($\mathbf{E} \perp C_4$) излучения (нижняя часть рис.(a) и (b))

ляризации возбуждения “короткой” временной константой $\tau_1 = 30\text{--}45$ нс и “медленной” составляющей со значениями $\tau_2 = 2\text{--}3.5$ мкс для ZnWO_4 и $\tau_2 = 8.5\text{--}9.5$ мкс для PbWO_4 . “Короткая” константа, по-видимому, определяется скоростью заселения возбужденного состояния за время облучения среды цугом пикосекундных импульсов. Медленная микросекундная константа, возможно, связана со скоростью переноса заряда в W-O комплексах кристаллов [10, 11].

Кинетики релаксации поглощения (рис.5б, 6б) зависят от условий поляризационного возбуждения и имеют определенные отличия для двух кристаллов. (Представленные на рис.5 и 6 кинетики получены в условиях возбуждения $\mathbf{E} \perp C_2$ и $\mathbf{E} \perp C_4$ для кристаллов ZnWO_4 и PbWO_4 , соответственно). В кристалле ZnWO_4 (рис.5б) наблюдается относительно быст-

рое уменьшение поглощения в диапазоне 0–2 мс, затем темп релаксации замедляется с выходом на экспоненту на конечной стадии процесса с константой $\tau \approx 40$ мс. (При $E \parallel C_2$ соответствующее значение $\tau \approx 130$ мс). Кинетика релаксации поглощения для кристалла $PbWO_4$ (рис.6b) показывает отличие от кинетики для $ZnWO_4$ (рис.5b), проявляющееся, в частности, в более низкой скорости релаксации на начальной стадии и в более высокой скорости на конечной стадии процесса со значением $\tau \approx 12$ мс. Следует отметить, что при возбуждении $E \parallel C_4$ скорость релаксации замедляется более чем в шесть раз ($\tau \approx 80$ мс).

Сильное наведенное поглощение при 523.5 нм накачке в обоих кристаллах препятствует генерации другого двухфотонного нелинейного процесса – ВКР, конкурирующего с процессом двухфотонного поглощения. Помимо того, что в результате такой конкуренции мощность излучения накачки расходуется на возбуждение двух нелинейных процессов, компонента ВКР со стоксовым частотным сдвигом $\nu \sim \sim 900 \text{ см}^{-1}$ для данных кристаллов [5] должна испытывать сильное поглощение. В кристалле $ZnWO_4$ при 523.5 нм интенсивной накачке мы не смогли зарегистрировать ВКР, а в $PbWO_4$ наблюдалась слабая по интенсивности генерация стоксовой компоненты ВКР. В то же время каскадное ВКР с последовательной генерацией нескольких стоксовых компонент легко наблюдается при 1047 нм накачке обоих кристаллов. (Приведенные в данной работе зависимости измерялись в отсутствие ВКР и четырехфотонного смешения.)

В заключение можно отметить, что описанный метод двухфотонного селективного лазерного возбуждения электронных состояний в непрозрачной для оптического излучения зоне проводимости нели-

нейных сред позволяет получать информацию о динамике создания и релаксации электронных возбуждений в реальном времени и в широком временном диапазоне. Использование для возбуждения исследуемых сред перестраиваемых по частоте пикосекундных лазеров, в том числе лазеров пробного излучения, позволит существенно расширить возможности метода для исследования механизмов образования наведенного поглощения.

Авторы благодарят Т.Т. Басиева и А.А. Соболя за полезные советы и обсуждение результатов работы. Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 10-02-00254а.

1. V. Nagirnyi, M. Kirm, A. Kotlov et al J. Lumin. **102–103C**, 597 (2003).
2. E. Feldbach, L. Jonsson, and M. Kirm, J. Lumin. **87–89**, 1213 (2000).
3. Т. Т. Басиев, УФН **169**, № 10, 1149 (1999).
4. А. А. Каминский, Н. J. Eichler, Ken-ichi Ueda et al., Applied Optics **38**, 4533 (1999).
5. Т. Т. Басиев, П. Г. Зверев, А. Я. Карасик и др., ЖЭТФ **126**, 5 (2004).
6. Т. Т. Басиев, В. В. Воронов, М. Ю. Глотова и др., Квантовая электроника **33**, 684 (2003).
7. В. В. Арсеньев, В. С. Днепровский, Д. Н. Клышко и др., ЖЭТФ **56**, 761 (1969).
8. И. В. Безель, Ю. А. Матвеев, А. Г. Степанов и др., Письма в ЖЭТФ **59**, 376 (1994).
9. D. S. Chunaev, T. T. Basiev, V. A. Konushkin et al, Las. Phys. Lett. **5**, 589 (2008).
10. G. Blasse and W. J. Schipper, Phys. Stat. Sol. (a) **25 k**, 163 (1974).
11. J. A. Groenik and G. Blasse, J. of Solid State Chemistry **32**, 9 (1980).