

## НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

# Нелинейные процессы при двухфотонном межзонном пикосекундном возбуждении кристалла $\text{PbWO}_4$

В.И.Луканин, А.Я.Карасик

*Предложен экспериментальный метод исследования динамики нелинейных процессов при двухфотонном межзонном пикосекундном возбуждении кристалла вольфрамата свинца и при его возбуждении непрерывным пробным излучением во временном диапазоне от единиц наносекунд до единиц секунд. Метод продемонстрирован при возбуждении кристалла последовательно из 25 мощных пикосекундных импульсов излучения с длиной волны 523.5 нм и непрерывным пробным излучением с длиной волны 633 нм. Измерение пропускания пробного излучения при возбуждении кристалла позволяет в широком временном диапазоне (от единиц наносекунд до единиц секунд) исследовать влияние двухфотонного межзонного поглощения и тепловой нелинейности показателя преломления на динамику нелинейных процессов. Временное разрешение регистрирующей аппаратуры позволяет различать быстрые и медленные нелинейные процессы, имеющие электронную и тепловую природу, включая генерацию тепловой линзы и термодиффузию. Предложен альтернативный метод исследования динамики трансформации наведенного поглощения и, следовательно, динамики развития нелинейных процессов при вырожденном двухфотонном возбуждении кристалла в отсутствие внешнего пробного излучения.*

**Ключевые слова:** двухфотонное возбуждение, термолинза, нелинейные эффекты, термодиффузия.

## 1. Введение

Межзонное двухфотонное поглощение (ДФП) открывает новые возможности при возбуждении электронных состояний в зоне проводимости, где материал практически непрозрачен, а однофотонное поглощение (ОФП) при тех же энергиях возбуждения позволяет проводить исследования в основном методами люминесцентной спектроскопии. В отличие от ОФП, в случае межзонного ДФП, когда энергия каждого фотона соответствует области прозрачности среды, становится реальным однородное объемное возбуждение кристалла суммарной энергией двух фотонов и появляется возможность избавиться от зависящих от качества поверхности материала безызлучательных потерь в приповерхностном слое материала, кардинально влияющих на корректное измерение квантового выхода и спектров люминесценции. 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 и с исследованием люминесценции из этих состояний.

Генерация излучения в нелинейных средах за счет двухквантовых переходов впервые была рассмотрена Прохоровым [1,2] и Селиваненко. Летохов предложил двухквантовые усилители для получения сверхкоротких световых импульсов [3]. Теоретически исследовались разные оптические схемы и предлагались нелинейные среды

для двухквантового усиления (в основном органические среды и газы (см. [3–5] и ссылки в них)). В [6] была показана возможность создания двухфотонного импульсного лазера на парах атомарного лития, в [7] демонстрировался непрерывный двухфотонный лазер на парах атомарного бария, в [8] – двухфотонный лазер на парах калия.

Нужно отметить, что нелинейные процессы двухфотонного поглощения интенсивно исследуются последнее десятилетие, о чем свидетельствуют более сотни публикаций [9]. Однако новых экспериментальных работ по двухфотонному усилению практически не появилось. Причина этого кроется, на наш взгляд,

в конкуренции двухфотонного усиления с рядом сопутствующих нелинейных электронных и тепловых процессов, проявляющихся при возбуждении нелинейной среды лазерным излучением различных интенсивностей и длительностей импульсов, начиная от фемтосекундных импульсов вплоть до непрерывного излучения [10, 11]. В настоящей работе мы показываем, как наши попытки обнаружить межзонное двухфотонное усиление в кристалле  $\text{PbWO}_4$  были перечеркнуты конкуренцией усиления с рядом имеющих различную природу нелинейных явлений.

Предлагаемый нами экспериментальный метод, использующий мощное пикосекундное возбуждение кристалла и непрерывное пробное излучение, позволяет с высоким временным разрешением исследовать нелинейные процессы с временами релаксации, которые на много порядков перекрывают диапазоны времен релаксации электронной нелинейности, а также времен релаксации, обусловленных транспортом свободных носителей в зоне проводимости, и времен релаксации, связанных с тепловой нелинейностью, которая приводит к образованию термолинзы. Данный подход позволяет разграничить области влияния и скорости развития различных нелинейностей в широком временном диапазоне. Подход, в частности, базируется на исследованной нами в [12–14] дина-

В.И.Луканин, А.Я.Карасик. Институт общей физики им. А.М.Прохорова, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: karasik@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 28 апреля 2016 г., после доработки – 8 июля 2016 г.

мике генерации наведенного поглощения и аккумуляции электронных возбуждений при лазерной накачке кристаллов пикосекундными импульсами. В результате, как будет показано, измеряя пропускание кристалла на длине волны пробного излучения, можно оценить интенсивности возбуждения, приводящие к ДФП и к тепловому эффекту, а также времена термодиффузии, определяющие скорость возникновения и разрушения термолинзы.

## 2. Схема эксперимента

Для экспериментального исследования мы выбрали кристалл PbWO<sub>4</sub> длиной 28 мм, вырезанный в форме параллелепипеда, в котором ранее нами исследовалось двухфотонное поглощение [12–15]. Лазерное возбуждение кристалла осуществлялось линейно поляризованным излучением. Ширина запрещенной зоны кристалла по разным данным варьируется в пределах 3–4.7 эВ (см. [15] и ссылки в ней). Коэффициенты ДФП при лазерном возбуждении PbWO<sub>4</sub> излучением с длиной волны 523.5 нм в зависимости от направления его линейной поляризации варьируются от 1.2 до 0.6 см/ГВт [13, 15].

Для двухфотонного возбуждения исследуемого образца использовалось излучение второй гармоники ( $2h\nu_{\text{exc}} = 4.73$  эВ) YLiF:Nd<sup>3+</sup>-лазера. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1.

Лазер в режиме пассивной синхронизации мод и модуляции добротности излучал цуги пикосекундных импульсов длительностью  $\sim 150$  нс ( $\tau_p = 25$  пс). После удвоения частоты в кристалле второй гармоники (SHG–LiIO<sub>3</sub>) излучение лазера ( $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$  нм) ослаблялось до необходимого уровня интенсивности нейтральными фильтрами Ф, а излучение на основной длине волны ( $\lambda = 1047$  нм) отрезалось. Амплитуды импульсов цуга до и после кристалла ( $I_{\text{in}}$  и  $I_{\text{out}}$ ) измерялись с помощью быстрых кремневых рpн-фотодиодов ФД и анализировались цифровым осциллографом DPO 4104 с полосой пропускания 1 ГГц.

Коллинеарно направленные гауссовы одноименные пучки пикосекундного лазерного возбуждения ( $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$  нм) и пробного непрерывного излучения He–Ne-лазера ( $\lambda = 633$  нм) с помощью линзы Л1 ( $f = 112$  или 250 мм) фокусировались в центр исследуемого кристалла (максимальная интенсивность одиночного импульса в цуге достигала  $\sim 100$  ГВт/см<sup>2</sup>). (Излучение пикосекундной накачки и пробное красное излучение попадают в спектральную область прозрачности кристалла и не испытывают дополнительных потерь.) Радиус пятна накачки в фокусе линзы с  $f = 112$  мм был равен 16 мкм (по уровню  $1/e^2$ ), длина перетяжки пучка составляла 6 мм, радиус пятна пробного излучения равнялся 80 мкм при мощности излучения 8 мВт (для линзы с  $f = 250$  мм радиус пятна накачки в фокусе был равен 36 мкм, длина перетяжки пучка со-

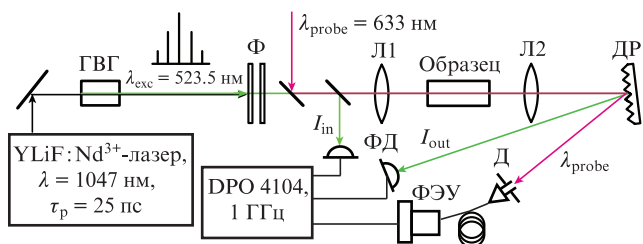


Рис.1. Схема экспериментальной установки.

ставляла 30 мм). Увеличенные изображения пятен пучков накачки и пробного излучения после линзы Л2 попадали на дифракционную решетку ДР. Далее пробный пучок диаметром  $\sim 20$  мм направлялся на ирисовую диафрагму Д диаметром 4 мм, которая могла плавно перемещаться перпендикулярно оси пучка. После диафрагмы излучение с помощью линзы вводилось в оптическое волокно и попадало на катод ФЭУ-136. Дифрагированный решеткой пучок пикосекундного возбуждения направлялся на быстрый кремниевый рpн-фотодиод ФД с диаметром чувствительной площадки 1 мм.

## 3. Экспериментальные результаты

### 3.1. Динамика наведенного поглощения на частоте пробного излучения.

На рис.2 представлена кинетика интенсивности пробного излучения, измеренная с помощью ФЭУ при возбуждении кристалла мощным пикосекундным излучением. Измерения были проведены при совмещении центра диафрагмы с осями пучка возбуждения и пробного пучка (в нулевых порядках дифракции). Из рис.2 следует, что в непрерывном излучении He–Ne-лазера после возбуждения кристалла образуются импульсы длительностью  $\sim 0.5$  мс. Импульсы имели частоту следования цугов пикосекундного возбуждения, которая варьировалась в пределах 0.1–10 Гц. При использовании фокусирующей линзы Л1 с  $f = 112$  мм амплитуда «положительного» импульса на рис. 2 в 3–4 раза превышала его амплитуду при использовании более длиннофокусной линзы с  $f = 250$  мм и, следовательно, при меньшей интенсивности возбуждения и нагрева кристалла.

Из осциллограммы рис.2 также видно, что на ней присутствует «отрицательный выброс» с временем релаксации десятки миллисекунд. При смещении диафрагмы от центра пучка пробного излучения на величину, превышающую диаметр диафрагмы (4 мм), на осциллограмме наблюдается только «отрицательный выброс» (рис.2, 3), который в [14] объяснялся нами как результат однофотонного поглощения на переходах с электронных уровней, возбужденных в результате двухфотонного поглощения, на уровне ловушек (дефектов).

Следует отметить, что наведенное поглощение инициируется уже первыми, относительно малоинтенсивными импульсами цуга возбуждения (рис.3). В начале импульса

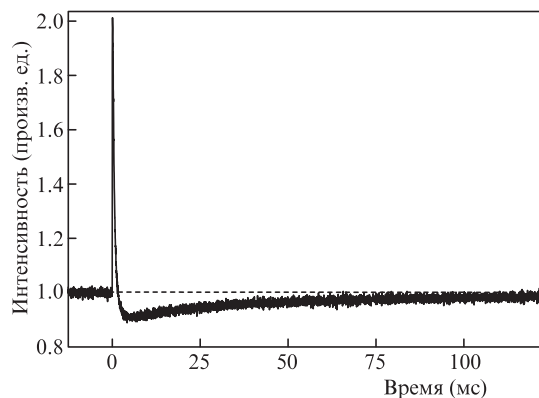


Рис.2. Осциллограмма пробного излучения при возбуждении кристалла PbWO<sub>4</sub> цугом импульсов излучения ( $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$  нм,  $E||C_4, k \perp C_4$ ) при совмещении центра диафрагмы с осями пучков.

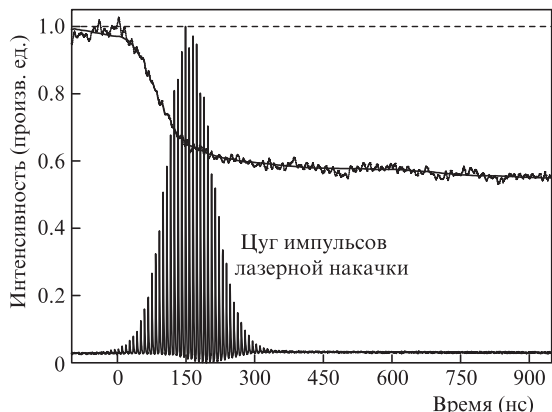


Рис.3. Осциллограмма, иллюстрирующая кинетику наведенного поглощения при возбуждении кристалла PbWO<sub>4</sub> ( $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$  нм,  $E \parallel C4, k \perp C4$ ) цугом импульсов при смещении диафрагмы Д (рис.1) от центра пучка пробного излучения на величину, превышающую ее диаметр.

наведенного поглощения наблюдается стадия быстрого экспоненциального роста с постоянной роста  $\sim 60$  нс, затем идет стадия относительно медленного роста за время  $\sim 10$  мкс, приписываемая нами миграции электронного возбуждения к ловушкам-дефектам кристалла, за которой следует стадия релаксации возбуждения (рис.2) с характерным временем релаксации  $\sim 100$  мс. Замена источника пробного излучения с  $\lambda = 633$  нм на лазер с длиной волны 532 нм не приводила к существенному изменению вида осциллограмм.

Мы проверили, соответствует ли положительный импульс на осциллограмме рис.2 усилению пробного излучения. Измеряя энергию пробного излучения на входе и выходе кристалла, мы убедились, что усиления нет, а эффект образования импульсов в непрерывном излучении обусловлен наведением в кристалле тепловой линзы и, как следствие, фокусировкой излучения. Регистрация тепловой линзы осуществлялась с помощью ПЗС-камеры, расположенной непосредственно за выходной гранью кристалла PbWO<sub>4</sub> (на расстоянии  $\sim 10$  мм от торца) (рис.4).

Можно заметить, что тепловая линза наиболее заметно проявляется в параксиальной области возбуждения кристалла пучком накачки, где плотность лазерной энер-

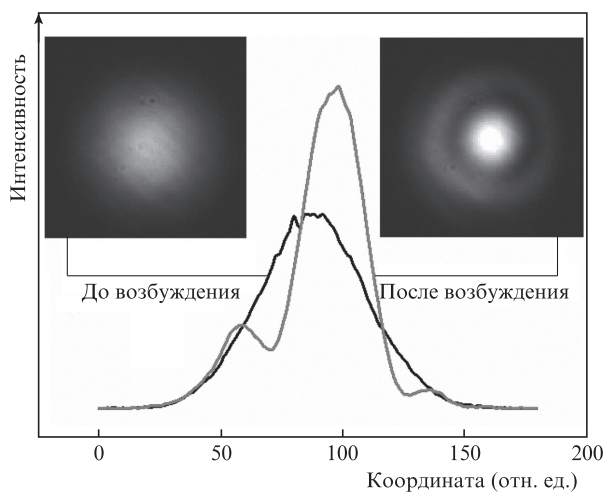


Рис.4. Образование термолинзы в кристалле PbWO<sub>4</sub> при пикосекундной накачке с  $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$  нм. На вставках показаны профили пучка пробного излучения до и после возбуждения кристалла.

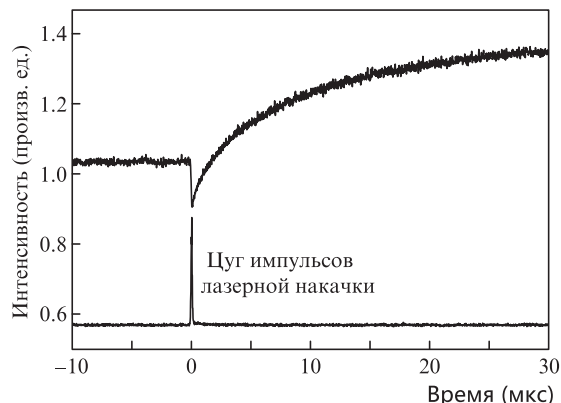


Рис.5. Осциллограмма, иллюстрирующая фрагмент кинетики наведенного поглощения и образования термолинзы на длине волны пробного излучения при незначительном смещении диафрагмы Д (рис.1) относительно центра пятна пробного излучения.

гии максимальна. (Фокусное расстояние наведенной линзы зависит, в частности, от фокусного расстояния линзы Л1 (рис.1), параметров излучения накачки (длительности и мощности импульсов, термооптических характеристик кристалла).)

Наведенное поглощение также наблюдается и на крыльях пучка возбуждения, т.е. на периферии поперечного сечения кристалла, что может быть связано с пространственной миграцией энергии возбуждения по кристаллу. При незначительном смещении диафрагмы Д (рис.1) относительно центра пучка пробного излучения интенсивность пробного излучения вначале уменьшается вследствие роста поглощения из возбужденного состояния, а затем увеличивается в результате образования термолинзы (рис.5).

### 3.2. Динамика трансформации поглощения при вырожденном двухфотонном возбуждении

При ДФП возбужденное состояние кристалла поглощает и третий фотон накачки с длиной волны 523.5 нм, который можно рассматривать как фотон пробного излучения. Таким образом, динамику трансформации пропускания пробной волны можно исследовать и при вырожденном двухфотонном возбуждении в отсутствие внешнего пробного излучения. В этом случае для измерения временных характеристик излучения в условиях пикосекундного возбуждения кристалла мы использовали быстрый кремниевый рпн-фотодиод ФД (рис.1). Светочувствительная площадка фотодиода совмещалась с центром сечения пучка пикосекундного возбуждения, диаметр которого существенно превышал апертуру фотодиода.

На рис.6,а, б приведены осциллограммы излучения, измеренные на длине волны пикосекундной лазерной накачки  $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$  нм на входе и выходе кристалла при интенсивности возбуждения  $I = 0.25I_{\text{max}}$  ( $I_{\text{max}}$  – максимальная пиковая интенсивность импульсов в цуге, используемая в эксперименте). Расположенные симметрично относительно момента времени  $t = 0$  и близкие по амплитуде импульсы в центре цуга уменьшаются по интенсивности вследствие ДФП [12–15]. При  $I = I_{\text{max}}$  картина кардинально меняется (рис.6,в). Интенсивность импульсов из первой половины цуга уменьшается и ограничивается вследствие ДФП, а интенсивность импульсов на заднем фронте цуга увеличивается из-за образования термолинзы.

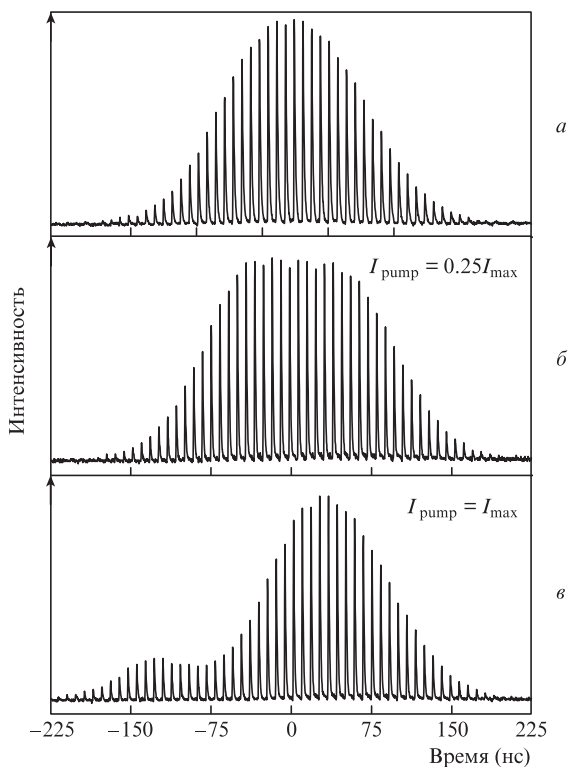


Рис.6. Осциллограммы цугов импульсов накачки ( $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$  нм) на входе (а) и выходе (б, в) кристалла PbWO<sub>4</sub> (E||C4, k⊥C4) при интенсивности возбуждения  $I = 0.25I_{\text{max}}$  (б) и  $I_{\text{max}}$  (в).

На рис.7 представлена зависимость коэффициента пропускания кристалла  $I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$  от времени, полученная в результате деления амплитуд соответствующих импульсов в цугах на выходе (рис.6,в) и входе (рис.6,а) кристалла при интенсивности возбуждения  $I = I_{\text{max}}$ . Там же показана огибающая цуга импульсов возбуждения. Левая часть зависимости (от -125 до -75 нс) отражает последовательное уменьшение коэффициента пропускания кристалла для нескольких первых импульсов в цуге в результате доминирующего процесса ДФП. Затем в области -50 нс коэффициент пропускания становится минимальным и начинает расти с увеличением номера импульса в цуге в диапазоне времен -50 ÷ 125 нс. Данная зависимость отражает динамику трансформации коэффициента пропускания кристалла для пробного излучения в условиях конкуренции нескольких нелинейных процессов.

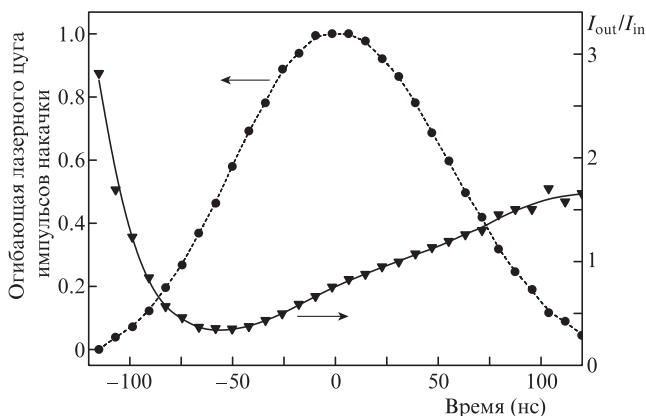


Рис.7. Зависимость коэффициента пропускания ( $I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$ ) кристалла PbWO<sub>4</sub> при его возбуждении цугом пикосекундных импульсов ( $\lambda_{\text{exc}} = 523.5$  нм, E||C4, k⊥C4).

#### 4. Обсуждение результатов

В работе [11] была предложена модель анализа нелинейных параметров при взаимодействии мощного излучения с полупроводниковыми структурами CdTe. Модель включала зависимость показателя преломления от интенсивности излучения, от температуры и от концентрации свободных и связанных носителей. Были проанализированы зависимости нелинейной фазы по длине среды от интенсивности излучения, а также изменения показателя преломления от температуры.

Не вдаваясь в подробности анализа, можно отметить, что зависимость нелинейной фазы излучения по длине среды определялась, в частности, произведением нелинейного показателя преломления для связанных электронов и интенсивности накачки, а также термооптическими коэффициентами и коэффициентами теплового расширения. Зависимость интенсивности излучения по длине среды определялась суммой линейного показателя поглощения и произведением коэффициента ДФП на интенсивность накачки, а также произведением поперечного сечения поглощения на концентрацию фотоиндуцируемых свободных носителей. Концентрация последних зависит от коэффициента ДФП, времени рекомбинации электронов и дырок и коэффициента диффузии, ответственной за долговременные релаксационные процессы. Тепловые изменения показателя преломления возникают при релаксации носителей, возбужденных процессом ДФП, безызлучательной рекомбинации, поглощении свободными носителями и диффузии температурного градиента.

Сложности нашего анализа связаны с отсутствием информации о большинстве перечисленных выше коэффициентов для кристалла PbWO<sub>4</sub>, кроме измеренных нами коэффициентов линейного и двухфотонного поглощения. Тем не менее, мы попытались на временной шкале описать влияние той или иной нелинейности на кинетику пробного излучения.

Анализируя осциллограммы пробного излучения при возбуждении кристалла PbWO<sub>4</sub> цугом мощных импульсов и образование импульсов в непрерывном пробном излучении, можно выделить несколько характерных временных областей: 0–100 нс (рис.3), 100 нс–100 мкс, 100 мкс – 1000 мс.

Рассматривая начальную временную область (0–100 нс), мы видим, что характерные особенности, связанные с нелинейным процессом ДФП [14], наиболее четко проявляются при смещении с помощью диафрагмы Д (рис.1) пространственной области регистрации излучения на крыло профиля возбуждающего кристалл пучка накачки и пробного пучка (рис.3). Экспоненциальный фронт наведенного поглощения, с постоянной нарастания 60 нс как раз и отражает кинетику генерации возбуждений.

После возбуждения в результате ДФП электронных уровней в зоне проводимости кристалла и мгновенной пикосекундной релаксации электронного возбуждения на метастабильный уровень, лежащий в запрещенной зоне кристалла, происходит относительно медленный (за времена ~10 мкс) процесс миграции возбуждения между соседними ионами WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> на уровни ловушек (дефектов) [14].

Генерация субмиллисекундного положительного импульса (рис.8) показывает динамику сначала образования, а затем и разрушения вследствие термодиффузии тепловой линзы. Анализируя осциллограмму на рис.8, можно оценить время возникновения и разрушения тер-

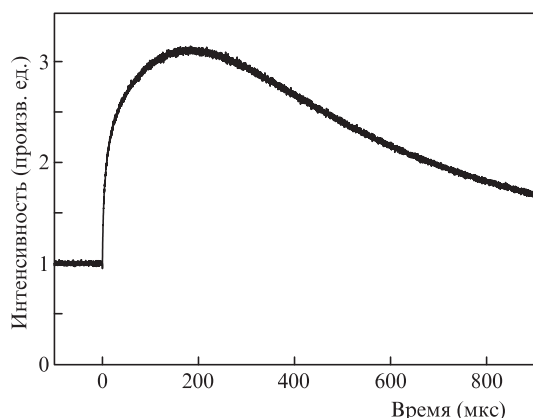


Рис.8. Осциллограмма процесса генерации термолинзы.

молинзы. Первое должно зависеть от параметров излучения пикосекундной накачки (например, мощности, длительности импульса, условий фокусировки). Процесс образования термолинзы при наших параметрах излучения накачки характеризуется резким фронтом нарастания импульса за время, меньшее 10 мкс, затем темп роста интенсивности импульса замедляется и прекращается через ~100 мкс. Относительно медленный процесс термодиффузии за время, превышающее 1 мс, приводит к разрушению термолинзы.

Последняя стадия, описывающая динамику нелинейных процессов в кристалле, завершается процессом миграции энергии электронных возбуждений на уровни ловушек и последующей безызлучательной и излучательной релаксацией из возбужденных состояний в основное состояние с временем ~100 мс (рис.2).

В заключение отметим, что мы исследовали динамику нелинейных процессов при межзонном возбуждении кристалла  $\text{PbWO}_4$  последовательностью пикосекундных импульсов и непрерывным пробным излучением во вре-

менном диапазоне от единиц наносекунд до единиц секунд. Выявлены временные области, обусловленные влиянием нелинейного процесса ДФП на рост и релаксацию наведенного однофотонного поглощения в наносекундном – секундном диапазоне. Рассмотрены процессы, связанные с генерацией и миграцией электронных возбуждений к ловушкам. Показано, что в параксиальной области пикосекундного возбуждения кристалла наводится термолинза, определены временные рамки образования этой линзы и ее разрушения вследствие процесса термодиффузии. Релаксация электронных возбуждений с уровней ловушек в основное состояние происходит за времена порядка сотни миллисекунд. При вырожденном пикосекундном двухфотонном возбуждении кристалла продемонстрирована динамика трансформации спектра пропускания.

Работа поддержана РФФИ (грант № 16-02-00338) и РНФ (грант № 14-22-00248).

1. Прохоров А.М. *УФН*, **85**, 599 (1965).
2. Prokhorov A.M. *Science*, **10**, 828 (1965).
3. Летохов В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **7**, 284 (1968).
4. Гордон Е.В., Москвин Ю.Л. *ЖЭТФ*, **43**, 901 (1976).
5. Carman R.L. *Phys. Rev. A*, **12**, 1048 (1975).
6. Nikolaus B., Zhang D.Z., Toschek P.E. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 171 (1981).
7. Gauthier D.J., Wu Q., Morin S.E., Mossberg T.W. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 464 (1992).
8. Pfister O., Brown W.J., Stenner M.D., Gauthier D.J. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4512 (2001).
9. Rumi M., Perry J.W. *Adv. Opt. Photonics*, **2**, 451 (2010).
10. Gauthier D.J. *Prog. Opt.*, **45**, 205 (2003).
11. Kaplan D.O., Kanter D.S., Kumar P. *Opt. Lett.*, **21**, 1342 (1996).
12. Луканин В.И., Чунаев Д.С., Карасик А.Я. *Письма в ЖЭТФ*, **91**, 615 (2010).
13. Луканин В.И., Чунаев Д.С., Карасик А.Я. *ЖЭТФ*, **140**, 472 (2011).
14. Lukanin V.I., Karasik A.Ya. *ЖЭТФ*, **144**, 235 (2013).
15. Lukanin V.I., Karasik A.Ya. *Opt. Commun.*, **336**, 207 (2015).