

УДК 535+539.1

Э. АУФРЕЙ¹, О. В. БУГАНОВ², М. В. КОРЖИК³, С. А. ТИХОМИРОВ²,
А. А. ФЕДОРОВ³, А. Д. ШИРОКАНОВ²

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СУБПИКОСЕКУНДНЫХ ВРЕМЕННЫХ МЕТОК
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

¹ЦЕРН, Женева, Швейцария, e-mail: etiennette.auffray@cern.ch

²Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: stik@presidium.bas-net.by

³Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь,
e-mail: korzhik@bsu.inp.by

Рассмотрены особенности сигнала двухфотонного поглощения в кристалле вольфрамата свинца (PbWO_4) в эксперименте типа «накачка – зондирование». Обнаружены различия в спектральных зависимостях регистрируемого эффекта двухфотонного поглощения при наличии ионизирующего облучения кристалла и без него. Предложен метод использования эффекта для формирования временной метки взаимодействия ионизирующего излучения с сцинтиллятором.

Ключевые слова: двухфотонное поглощение, кристалл вольфрамата свинца, ионизирующее излучение, нестационарная фемтосекундная спектроскопия, сцинтиллятор.

E. AUFFRAY¹, O. V. BUGANOV², M. V. KORJIK³, S. A. TIKHOMIROV², A. A. FEDOROV³, A. D. SHIROKANOV²

**USE OF TWO-PHOTON ABSORPTION IN INORGANIC SCINTILLATOR MATERIALS
FOR FORMING SUB-PICOSECOND TIME STAMPS OF INTERACTION WITH IONIZING RADIATION**

¹CERN, Geneva, Switzerland, e-mail: etiennette.auffray@cern.ch

²B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: stik@presidium.bas-net.by

³Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus,
e-mail: korzhik@bsu.inp.by

The features of the two-photon absorption signal in lead tungstate crystals (PbWO_4) in the “pump – probe” experiment are considered. The differences in the spectral dependences of the recorded two-photon absorption effect in the presence of ionizing radiation of a crystal and without it are discovered. The method of utilizing the effect to generate a time stamp of interaction of ionizing radiation with a scintillator is proposed.

Keywords: two-photon absorption, lead tungstate crystal, ionizing radiation, transient femtosecond spectroscopy, scintillator.

Введение. В настоящее время использование коллайдеров заряженных частиц является магистральной линией в экспериментальной физике высоких энергий. Область столкновения частиц имеет конечный размер, например, до 30 см [1] в Большом адронном коллайдере (БАК) в ЦЕРНе, что соответствует временному окну ~ 1 нс для частиц, движущихся в вакууме с околосветовыми скоростями. В этом случае временная селекция становится ключевым моментом при регистрации редких событий. В коллайдере временная селекция продуктов взаимодействия достигается путем использования детекторов с высоким временным разрешением. Однако среди имеющегося их арсенала, применяемого в физике высоких энергий, подавляющее большинство не обеспечивает временного разрешения лучше, чем 50–70 пс, чего явно недостаточно при

планируемом переходе БАК в режим повышенной светимости после 2020 г. Ограничительным фактором временного разрешения большинства современных детекторов является спонтанный механизм развития отклика детектора на ионизирующее излучение. Отклик детектора, как правило, формируется после термализации носителей, образованных в среде при взаимодействии ионизирующего излучения с материалом детектора. Например, в сцинтилляционных материалах возникновению сцинтилляций предшествует быстрая (порядка 10^{-12} с) термализация носителей. При этом после нее формируется ансамбль возбужденных люминесцентных центров, разгорание свечения которых может достигать долей наносекунды и более [2].

Излучение Черенкова в неорганической среде вследствие ее поляризации при прохождении заряженной частицы возникает за время, меньшее, чем 10^{-12} с. Однако малый выход такого излучения, а также конечное время его сбора из объемных детекторных элементов не позволяют достичь лучшего временного разрешения, чем для сцинтилляционных материалов.

При образовании в кристалле ансамбля свободных носителей возникает ряд явлений, называемых переходными, которые связаны с трансформацией ансамбля горячих носителей в ансамбль термализованных носителей. В работе [3] было предложено использовать переходные явления в диэлектрических прозрачных материалах для формирования временной метки взаимодействия ионизирующего излучения с сцинтиллятором. Также была рассмотрена возможность использования горячей внутризонной люминесценции и поглощения зондирующих ультракоротких импульсов излучения из возбужденных состояний внутри зоны проводимости. Недостатком данных способов формирования временной метки является малый квантовый выход внутризонной люминесценции, а также прямая зависимость от концентрации носителей в переходных электронных состояниях. В частности, эксперименты, выполненные в кристаллах CeF_3 , где возбуждение диэлектрика осуществлялось коротким лазерным импульсом УФ-излучения [4], показали, что эффект становится наблюдаемым при энергии возбуждающего импульса в несколько микроджоулей. Это соответствует мгновенному энерговыделению в единице объема детектора не менее 10–20 ТэВ. Такое энерговыделение может быть достигнуто только на перспективных коллайдерах, например таких как Будущий кольцевой коллайдер (FCC – Future Circular Collider), строительство которого предполагается начать в ЦЕРНе после 2024 г.

Распространение ионизирующего излучения в среде сопровождается упругими явлениями, приводящими практически к мгновенным локальным изменениям состояния атомов в решетке. Это, во-первых, упругая поляризация среды [5], возникающая вследствие ионизации, что вызывает образование дырок во внутренних электронных оболочках атомов и горячих электронов. Дырки и электроны формируют ансамбль диполей, локализованный в треке частицы, поэтому возмущение решетки происходит во всем объеме трека. Ударное смещение узлов решетки, которое возникает при облучении кристаллов интенсивными потоками ионизирующего излучения, также приводит к аналогичным эффектам, однако является пороговым [6].

Появление дырки в электронной оболочке одного из атомов в кристалле влечет за собой неизбежную перестройку локальной области кристалла вследствие восстановления зарядовой компенсации. Поскольку сдвиги атомов для зарядовой компенсации происходят за счет взаимодействия с фононами, перестройка осуществляется за время 10^{-12} – 10^{-14} с, сопоставимое с периодом колебаний решетки. Перестройка локальной области кристалла неизбежно ведет к перестройке распределения плотности электронных состояний в зоне проводимости в кристалле вблизи дырки, что может быть детектировано методами сверхскоростной оптической спектроскопии. В дальнейшем релаксация упругой поляризации может идти по разным каналам, приводящим к рекомбинации носителей, включая релаксацию через канал сцинтилляций либо диэлектрическую релаксацию. Принципиально важным является малое время появления упругой поляризации. Таким образом, упругая поляризация, возникающая при взаимодействии ионизирующего излучения с материалом детектора и сопровождающаяся локальными изменениями электронной структуры, представляется перспективным эффектом для формирования временной метки взаимодействия ионизирующего излучения со сцинтиллятором.

Образцы и метод измерений. Перестройка электронных свойств вследствие явления упругой поляризации, по-видимому, должна наблюдаться во множестве кристаллических соедине-

ний, однако наиболее ярко она может быть выражена в соединениях, где низ зоны проводимости сформирован nd -орбиталями ионов, образующих матрицу. Указанные орбитали, как следует из теории кристаллического поля, наиболее чувствительны к различным искажениям кристаллического поля. Такими материалами являются, например, кристаллы молибдатов и вольфраматов, в которых матрицеобразующая группа MeO_4^{2-} ($Me = W, Mo$) является одновременно центром люминесценции [2]. Неискаженная группа MeO_4^{2-} имеет, как правило, точечную симметрию T_d , поэтому любые искажения решетки вблизи MeO_4^{2-} будут приводить к понижению симметрии и, как следствие, к дополнительному расщеплению d -состояний и изменению электронной плотности вблизи дна зоны проводимости. Это в свою очередь должно отражаться в спектрах межзонного поглощения. Отметим, что прямое наблюдение такой перестройки спектров методом однофотонной спектроскопии маловероятно вследствие больших коэффициентов поглощения в области межзонных переходов, малости ожидаемых наведенных изменений и их кратковременности.

В качестве образца был выбран широко используемый сцинтилляционный кристалл вольфрамата свинца $PbWO_4$ (PWO) [7] толщиной 10 мм. Свойства этого материала хорошо изучены ввиду его массового применения в детекторах ионизирующего излучения [5]. Ширина запрещенной зоны E_g PWO при комнатной температуре составляет 4,33 эВ, поэтому бездефектный кристалл PWO не поглощает в видимом диапазоне спектра.

Эксперименты проводились на автоматизированном фемтосекундном спектрометре по методике «возбуждение – зондирование». Система позволяла выполнять измерения с временным разрешением порядка длительности импульса, которая составляла не более 140 фс. Спектральная чувствительность системы давала возможность зондировать изменения оптической плотности в диапазоне 400–1100 нм. Спектральное распределение суперконтинуума, получаемого при фокусировке части основной гармоники $Al_2O_3:Ti^{3+}$ лазера (790 нм) в кювету с водой и используемого в качестве зондирующего излучения, представляло собой экспоненциально спадающую в обе стороны от центральной длины волны кривую. Выравнивание его по интенсивности осуществлялось с помощью цветных абсорбционных светофильтров. В качестве возбуждающего излучения использовались импульсы второй гармоники с $\lambda_{\max} = 395$ нм (3,15 эВ).

В зоне временного перекрытия возбуждающих и зондирующих импульсов во всей спектральной области регистрации наблюдался сигнал, имеющий характерный вид наведенного поглощения (рис 1, а), при этом во времени он имел специфическую трапецевидную форму (рис. 1, б). Мы интерпретируем этот сигнал как отражение процесса двухфотонного поглощения с участием одного фотона накачки и одного фотона зонда. Основной вклад в сигнал вносит поглощение фотонов зонда при переходах с возбужденного накачкой виртуального уровня в зону проводимости. Процесс имеет место только при перекрытии импульсов накачки и зонда, и поэтому его кинетика, измеренная в тонком образце, фактически представляет собой корреляционную функцию между

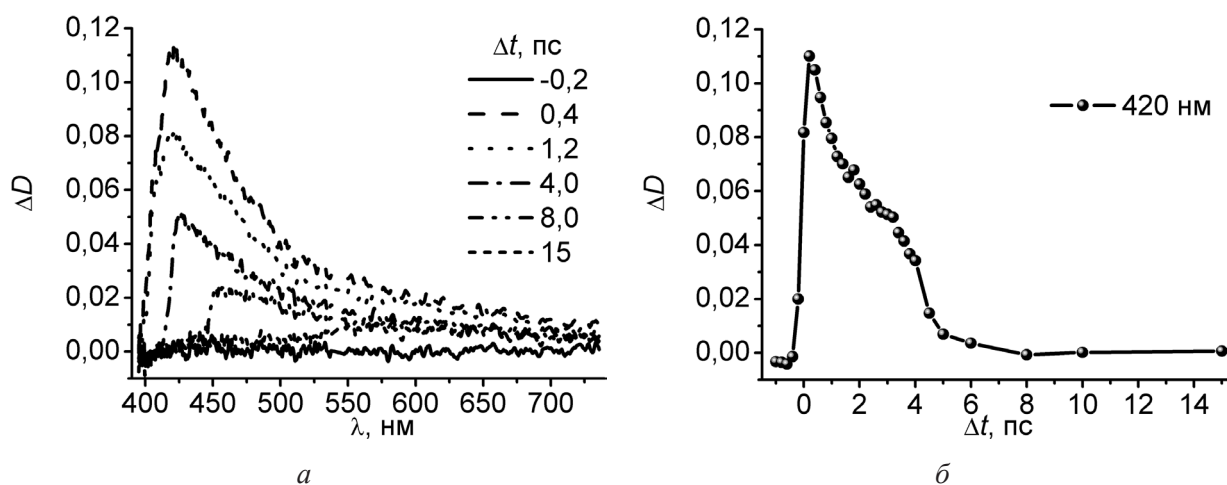


Рис. 1. Измеренные спектр (а) и кинетика (б) двухфотонного поглощения в кристалле вольфрамата свинца при накачке 3,15 эВ

импульсами возбуждения и зондирования [8]. В толстом же образце из-за дисперсии групповой скорости перекрытие импульса накачки и зонда происходит не на одной задержке, а в некотором диапазоне задержек в соответствии с разными местами перекрытия в образце вдоль направления распространения. В результате сигнал формируется из множества корреляционных функций, сдвинутых друг относительно друга во времени. Передний фронт трапеции в нашем случае соответствует перекрытию на передней стенке образца, соответственно задний фронт – перекрытию на задней стенке. При распространении импульсов от передней поверхности образца к задней происходит временное уширение импульсов, ухудшение их пространственного перекрытия и некоторое уменьшение энергии импульса накачки вследствие обычного двухфотонного поглощения образцом. Все эти факторы обуславливают меньшую эффективность процесса двухфотонного поглощения типа «накачка – зонд» на задней поверхности образца по сравнению с передней. В результате формируется наклонная огибающая трапециевидного сигнала. Чем ближе импульсы накачки и зонда находятся друг к другу по спектру, тем меньше разница между их групповыми скоростями и тем ближе между собой по времени передний и задний фронты трапеции, а ее амплитуда выше. С увеличением спектрального интервала фронты расходятся по времени задержки, а максимальная амплитуда сигнала уменьшается вследствие сокращения перекрытия корреляционных функций. Этот фактор обуславливает характерную форму спектра сигнала – с максимумом вблизи длины волны накачки и минимумом на наиболее удаленных длинах волн. Для восстановления истинного спектра межзонных двухфотонных переходов необходимо провести интегрирование кинетики на каждой длине волны по всем временным задержкам.

Следует отметить, что в результате двухфотонных переходов происходит и изменение населенности энергетических уровней среды. Возникает наведенное поглощение на переходах внутри зоны проводимости. Спектрально такое наведенное поглощение также перекрывает всю видимую область (как показали эксперименты по возбуждению третьей гармоникой). Его временная кинетика имеет обычную форму с быстрым фронтом нарастания и мультиэкспоненциальным затуханием. Таким образом, хотя сигналы, обусловленные поглощением с виртуального уровня в запрещенной зоне и изменением оптической плотности среды вследствие заселения электронами зоны проводимости, перекрываются спектрально, их легко различить по кинетике. Результаты экспериментов показывают, что вклад второго эффекта в измеряемую величину в области перекрытия возбуждающих и зондирующих импульсов на порядок меньше первого и при умеренных уровнях возбуждения им можно пренебречь.

Результаты измерений в условиях облучения образцов ионизирующим излучением. Измерения проводились для ориентированных по кристаллографическим осям образцов с контролем положения поляризации накачивающего и зондирующего лазерного излучения относительно осей. Образцы размером 10×10 мм по осям a , b и толщиной 1 мм по оси c изготовлялись из монокристалла PWO с примесью лантана и иттрия (суммарная концентрация 100 ppm) высокого качества. Пучки лазерного излучения распространялись вдоль направления, близкого к оси a под малыми углами к плоскости b , c . Поляризация накачивающего пучка с постоянной длиной волны была либо параллельна, либо перпендикулярна поляризации зондирующего излучения. Поляризация зондирующего излучения была всегда направлена по оси b . Источник ионизирующего излучения ^{57}Co (122 кеВ, 2 mCi) устанавливался на расстоянии 1 см от поверхности кристалла сечением 10×10 мм. Измерения проводились при комнатной температуре с источником и без него. Выбранные размеры кристалла обеспечивали поглощение 90 % энергии гамма-квантов в геометрии, близкой к $\frac{1}{4}$ п.

На рис. 2 и 3 приведены скорректированные на дисперсию групповой скорости в образце результаты измерения спектрального распределения поглощения зондирующего излучения в среде в режиме двухфотонного взаимодействия квантов накачки и зонда при временных задержках в диапазоне 0–0,2 пс и двух ориентациях поляризации накачивающего пучка относительно оси b образца. Полученные данные показывают, что максимальная эффективность двухфотонного поглощения при поляризации накачивающего пучка параллельно оси b соответствует комбинации волны накачки 395 нм (3,15 эВ) с коротковолновой частью излучения суперконтинуума с максимумом вблизи 460 нм (2,7 эВ). Измеренная полоса с максимумом 5,85 эВ хорошо соответству-

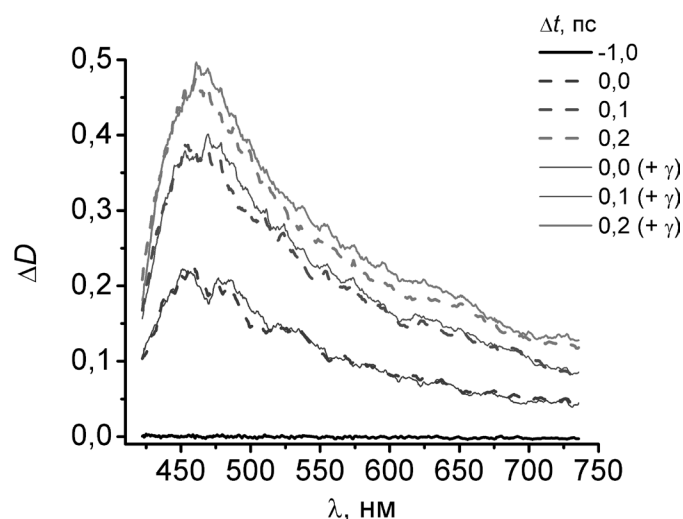


Рис. 2. Скорректированная на дисперсию групповой скорости в образце спектральная зависимость двухфотонного поглощения, измеренная при параллельной оси b поляризации накачивающего пучка без источника (прерывистые линии) и с источником (сплошные линии) гама-излучения. Плотность энергии импульса накачки 500 мкДж/см^2 . Справа указана временная задержка импульса зондирующего пучка

ет второму максимуму в распределении плотности электронных состояний, описанном в [9], и наблюдалась нами в неориентированном кристалле [4]. При перпендикулярной ориентации поляризации возбуждающего излучения к оси b в спектре регистрируется дополнительная интенсивная полоса с максимумом вблизи 635 нм (2 эВ), которая появляется одновременно с первой полосой. Суммарная энергия кванта накачки и кванта зондирующего излучения составляет для этой спектральной области 5,15 эВ и соответствует первому пику распределения плотности электронных состояний [9].

В геометрии измерений, когда основным наблюдаемым пиком является полоса с максимумом вблизи 460 нм, видимых отличий в спектральных зависимостях без и при использовании источника ионизирующего излучения не обнаружено. При применении схемы эксперимента с ориентацией поляризации возбуждающего излучения перпендикулярно оси b образца в условиях его облучения гамма-источником в регистрируемом спектре двухфотонного поглощения фиксируются заметные искажения в области длинноволновой полосы.

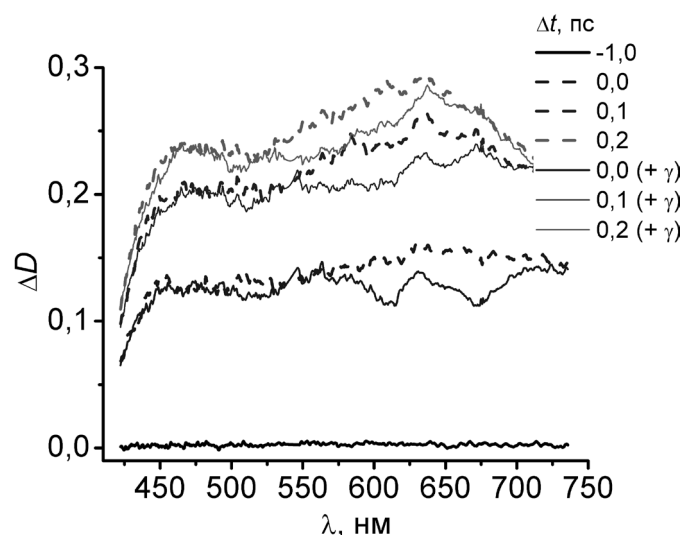


Рис. 3. Скорректированная на дисперсию групповой скорости в образце спектральная зависимость двухфотонного поглощения, измеренная при перпендикулярной оси b поляризации накачивающего пучка без источника (прерывистые линии) и с источником (сплошные линии) гама-излучения. Плотность энергии импульса накачки 500 мкДж/см^2 . Справа указана временная задержка импульса зондирующего пучка

В отсутствие воздействия ионизирующего излучения на образец нелинейное взаимодействие волн накачки и зонда происходит в невозмущенном кристалле, сохраняющем свои симметричные свойства вплоть до уровня структурных полиэдров, поскольку напряженность поля в волнах накачки и зонда существенно меньше напряженности кристаллического поля. При наложении ионизирующего излучения ситуация претерпевает значительные изменения в области треков частиц. Электроны, освобожденные из внутренних оболочек атомов при ионизации, в процессе термализации могут смещаться до захвата на расстояние в несколько десятков микрон, в то время как дырки релаксируют в пределах атомов, где происходила ионизация. Это приводит к избытку положительного заряда в треке и избытку электронов на периферии трека и далее, в глубь вещества. Таким образом, возникают диполи, генерирующие напряженность электрического поля и, как следствие, упругую поляризацию вещества в пределах треков и прилегающих областей кристалла. Диполи формируют низкосимметричную компоненту электрического поля в дополнение к существующему кристаллическому полю. Это приводит к эффектам перераспределения плотности электронных состояний, как уже обсуждалось выше.

Поскольку дно зоны проводимости в кристалле вольфрамата свинца PbWO_4 формируется WO_4^{2-} полиэдрами [9], то основной вклад в перестройку зоны проводимости будут вносить указанные искаженные полиэдры. Сделаем оценку количества искаженных полиэдров в кристалле при облучении источником ионизирующего излучения. В использованной геометрии эксперимента в образце образуется не менее 3×10^{10} пар носителей в секунду. Усредненный трек горячих электронов можно аппроксимировать цилиндром с диаметром 0,2, длиной 40 мкм и объемом $0,4 \times 10^{-12} \text{ см}^3$, при этом суммарный объем треков в образце составит не менее $1,2 \times 10^{-2} \text{ см}^3$ в секунду. Поскольку концентрация WO_4^{2-} полиэдров в кристалле составляет $\sim 1 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, то количество полиэдров, локализованных в треках, – порядка 1×10^{20} . Учтем, что время существования упругой поляризации ограничено излучательной релаксацией в случае вольфрамата свинца с характерным временем 10 нс. Таким образом, квазиравновесное число искаженных групп, как результат примененного облучения, не превышает 10^{12} . При таком количестве искаженных групп, локализованных в треках, эффект представляется трудно обнаружимым, поэтому следует предположить, что область искажения полиэдров в кристалле вследствие упругой поляризации значительно превышает объем треков и затрагивает межтрековое пространство. Тот факт, что эффект регистрируется при определенной комбинации осей кристалла и поляризации возбуждающего излучения, означает, что искажение полиэдров с понижением симметрии происходит лишь по определенным направлениям их ориентации в кристаллической матрице.

Применение в детектировании ионизирующего излучения. Обнаруженное явление при детектировании ионизирующего излучения может применяться совместно с регистрацией фотонов сцинтилляции. В этом случае двухфотонное поглощение будет использоваться для временной фиксации начала взаимодействия ионизирующего излучения с веществом детектора, а сцинтилляция – для измерения поглощенной энергии. Для кристалла вольфрамата свинца в качестве возбуждающего и зондирующего импульсов достаточно использовать одну длину волны около 480 нм, обеспечивающую суммарную энергию двух квантов 5,2 эВ. При этом эффект двухфотонного поглощения можно будет наблюдать при перекрытии падающих и отраженных на торце детекторного элемента лазерных импульсов.

Технически это может выглядеть следующим образом. В детекторный элемент (в расчетное время прибытия продуктов взаимодействия в коллайдере к детектору) инжектируется короткий цуг (до 100) лазерных импульсов пикосекундной длительности и суммарной длительностью менее 1 нс. При организации отражения от торца кристалла, ближнего к точке столкновения, реализуется двухфотонное поглощение падающей и отраженной обратно волны в коллинеарной геометрии. Факт и время начала взаимодействия в детекторе устанавливается путем сравнения контрольного цуга импульсов с вернувшимся из детекторного элемента. При этом точность временной привязки взаимодействия составит половину интервала между импульсами в цуге.

Очевидно, что обнаруженное влияние ионизации на параметры двухфотонного поглощения в кристалле вольфрамата свинца должно наблюдаться и в других кристаллических и, возможно, аморфных соединениях. Критерием отбора таких материалов может стать относительно высокая

точечная симметрия полиэдров ионов металлов, формирующих дно зоны проводимости, прозрачность материала на длине волны используемого лазерного излучения и высокая плотность электронных состояний *d*-типа в нижней части зоны проводимости. Большой интерес представляют материалы, которые могут изготавливаться в виде световодов. В этом случае может быть применен весь опыт, наработанный по распространению ультракоротких импульсов в световодах.

Список использованной литературы

1. The CERN Large Hadron Collider: Accelerator and Experiments. – Geneva: CERN, 2009. – Vol. 1–2.
2. *Lecoq, P.* Inorganic Scintillators for Detector Systems / P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik. – [S. l.]: Springer, 2006.
3. *Lecoq, P.* Can Transient Phenomena help improving Time Resolution in Scintillators? / P. Lecoq, M. Korzhik, A. Vasiliev // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2014. – Vol. 61. – P. 229–234.
4. Picosecond transient absorption rise time for ultrafast tagging of the interaction of ionizing radiation with scintillating crystals in high energy physics experiments [Electronic resource] / E. Auffray [et al.] // J. Instrum. – 2014. – Vol. 9. – Mode of access: doi:10.1088/1748-0221/9/07/P07017. – Date of access: 04.15.2015.
5. Electrets / ed. G. M. Sessler. – Berlin: Springer-Verlag, 1980.
6. *Barisnikov, V. I.* Femtosecond mechanisms of electronic excitation of crystalline materials / V. I. Barisnikov, T. A. Kolesnikova // Solid State Phys. – 2005. – Vol. 47. – P. 1776–1780.
7. *Annenkov, A.* Lead tungstate scintillation material / A. Annenkov, M. Korzhik, P. Lecoq // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. – 2002. – Vol. 490. – P. 30–50.
8. *Roth, T.* Absorption of free carriers in diamond determined from the visible to the mid-infrared by femtosecond two-photon absorption spectroscopy / T. Roth, R. Laenen // Opt. Commun. – 2001. – Vol. 189. – P. 289–296.
9. *Zhang, Y.* Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 / Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, R. T. Williams // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 12738–12750.

Поступила в редакцию 05.06.2015