

飞秒时间分辨光抽运探测技术及进展*

曹宁 傅盘铭[†] 张治国

(中国科学院物理研究所 光物理重点实验室 北京 100080)

摘要 文章简要介绍了飞秒时间分辨光抽运探测技术以及作者所在实验室的最新研究进展. 灵敏度和信噪比是实验中的重要参数, 文章着重介绍了作者在这两方面的改进, 从而可检测到更微弱信号, 并降低了使用的激光功率. 配合具有光学窗口的液氦低温系统, 还可对更多领域的材料进行研究, 其中包括高温超导、生物化学样品和纳米材料等, 并可给出物质内部结构等方面的重要信息.

关键词 飞秒时间分辨, $1/f$ 噪声, 高温超导材料

Femtosecond time-resolved optical pump-probe technique and recent developments

CAO Ning FU Pan-Ming[†] ZHANG Zhi-Guo

(Key Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Recent progress in femtosecond time-resolved optical pump-probe spectroscopy in our laboratory is reviewed briefly. Improvements in significant parameters such as the sensitivity and signal-to-noise ratio have been achieved so that much smaller signals can be detected. Using this system together with a static exchange gas continuous flow cryostat, various materials such as superconductors, nanomaterials, and semiconductors can be investigated, and important results in material structure and other aspects can be obtained.

Keywords femtosecond time-resolved resolution, signal-to-noise ratio, high temperature superconductor

1 引言

从激光器的发展史来看, 激光技术的每一次重大变革都推动着光物理研究的新飞跃. 调 Q、锁模以及啁啾脉冲放大技术使激光脉冲能量大幅提升, 更重要的是激光脉冲脉宽延伸到了飞秒量级, 这大大拓宽了科学家利用超快技术对物理、化学和生物等众多自然科学领域的研究范围.

物质吸收光子后常伴有诸多瞬态过程, 如超导材料库珀对的打散和复合过程, 生物和化学材料等的荧光发射、内转化过程等. 对这些瞬态载流子的特性及其动力学行为的研究可以得到物质内部性质的一些重要信息, 如电子态配对情况、电子能级、超导能隙以及赝能隙等^[1-3]. 时间分辨光抽运探测技术是通过测量材料对光吸收后光反射率或透射率随时

间的演化, 来研究物质内部的动力学行为. 该技术如配合温度在 4K 到 300K 之间连续可调的低温液氦循环系统, 则可应用到物理、化学、生物医学、环境科学等众多领域, 具有重要的基础研究意义和广泛的应用前景. 为了能对不同类型的材料进行研究, 有必要对该项技术所用的实验设备进行改进, 以提高灵敏度, 改善信噪比. 本文介绍时间分辨光抽运探测技术和本实验室实验设备改进情况以及相关的应用.

2 飞秒时间分辨光抽运 - 探测技术

目前电子设备除了条纹相机可以分辨到皮秒量

* 国家自然科学基金(批准号: 10574155)资助项目
2007-01-26 收到初稿, 2007-03-12 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: pmfu@aphy.iphf.ac.cn

级外,其他电子设备最快只能分辨到纳秒量级,而要达到飞秒量级的时间分辨率则必须采用其他的技术来实现.目前,普遍采用的方法就是光抽运探测技术.如图1所示,飞秒脉冲激光被分光镜分成高功率的抽运光 and 低功率的探测光,根据抽运光和探测光波长的异同,该技术可分为简并和非简并抽运探测技术,后者包括双色和白光抽运探测.超快时间分辨的原理是通过使用光学延迟线,将实验上很难控制的飞秒级时间分辨转化成很容易控制的微米级空间分辨.如果使用步长达到微米的步进电机,即每走一步光程改变 $1\mu\text{m}$,则光波经历的时间为 3.3fs ,即实现了飞秒的时间分辨.

高频声子一方面会继续打散库珀对,另一方面通过非简谐衰减成低频声子($<2\Delta$)或通过扩散过程而逃逸掉.这些高能准粒子通过电子-电子和电子-声子之间的相互作用降低能量,亚皮秒时间内在能隙上边缘形成准平衡态分布.之后这些能隙上附近的准粒子会重新复合成库珀对,同时释放出一个高频声子,高频声子会继续打散库珀对^[5].抽运光导致的准粒子的动态变化过程会影响探测光的吸收,因此通过对瞬态透过率或者反射率的检测可以得到 $\varepsilon(\omega, t)$,进而得到准粒子随时间演化的动力学过程以及能隙、赝能隙和电子态配对情况等重要信息.

由于介电常数的变化值 $\Delta\varepsilon(\omega, t)/\varepsilon_0(\omega) \ll 1$,导致 $\Delta T(\omega, t)/T_0(\omega)$ 或 $\Delta R(\omega, t)/R_0(\omega)$ 信号的振幅往往在 10^{-4} 或 10^{-5} 量级甚至更小.用常规的办法无法从很强的背景信号 $T_0(\omega)$ 或 $R_0(\omega)$ 中提取出微弱的变化值信号 $\Delta T(\omega, t)$ 或 $\Delta R(\omega, t)$,而使用锁相放大器则可以解决这一问题,它可以从很强的信号背景中提取小信号,同时还对噪声有很好的抑制作用.

3 光抽运探测技术最新进展

通过研究发现许多材料,如高温超导单晶,其信号幅值非常小,达到 10^{-5} 到 10^{-6} ,甚至更低,使用我们原有的实验设备(图1)无法对这些材料开展研究.另外,由于信噪比不理想,为了得到可靠的信号,我们必须使用较高的激光脉冲功率.比如电子掺杂超导材料 $\text{La}_{1.89}\text{Ce}_{0.11}\text{CuO}_{4-\delta}$ (LCCO),原设备需要采用功率为 10mW 的抽运光^[3],高的激光能量会造成薄膜、单晶以及生物材料局部的加热效应,甚至损坏较薄的薄膜和生物样品.因此,我们对灵敏度、信噪比以及时间分辨率等几方面作了如下改进.

与其他实验设备一样,光抽运探测技术中灵敏度和信噪比都是非常重要的参数.这里,信号的噪声主要有以下几个方面:来源于激光器、光电探测器、电路系统以及材料本身的 $1/f$ 噪声,电设备的电噪声,激光器能量起伏产生的噪声等.

首先,以凝聚态材料为例来分析 $1/f$ 噪声.该噪声的起源是凝聚态物理中人们所关注的一个尚未完全解决的问题,有着不同的理论模型.Scouten等人对高温超导材料钇钡铜氧的 $1/f$ 噪声进行了系统的测量,提出噪声来源于材料中准粒子浓度的空间涨落,并且认为这是由于基平面中氧空位的跳跃引起的,它涉及到凝聚态材料中的电导涨落^[6].在光抽

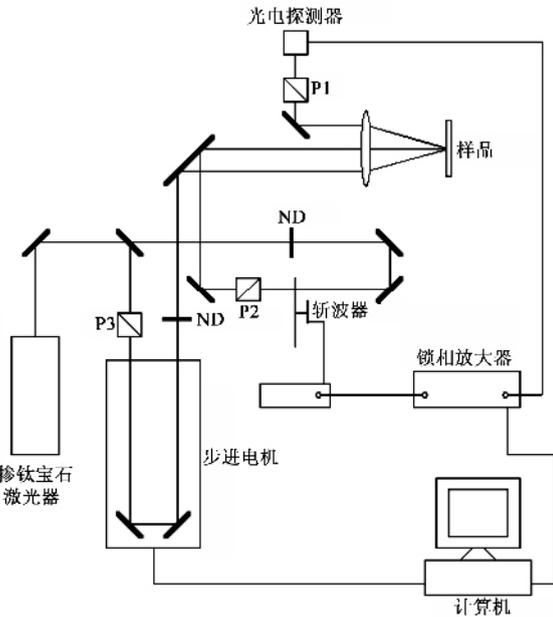


图1 时间分辨光抽运-探测技术装置(P1,P2,P3为格兰棱镜,ND为衰减片)

电子的分布以及其分布函数随时间的演化会导致样品的介电常数 $\varepsilon(\omega, t) = \varepsilon_0(\omega) + \Delta\varepsilon(\omega, t)$ 成为时间的函数,其中 $\varepsilon_0(\omega)$ 是没有抽运光照射时样品的介电常数, $\Delta\varepsilon(\omega, t)$ 为抽运光照射导致的样品介电常数的变化, ω 为光子频率.而 $\varepsilon(\omega, t)$ 与透过率 $T(\omega, t)$ 和反射率 $R(\omega, t)$ 有关^[4].飞秒激光脉冲照射到样品上时,样品吸收光子能量后将导致内部状态的变化,比如超导、碳纳米管等材料内部电子非平衡态布局的形成,生物、化学材料电子能级的跃迁.该状态通过电子-电子或电子-声子之间的相互作用、隧道效应、荧光辐射以及电荷转移等弛豫通道,降低自身能量而恢复到初态.以高温超导材料为例,光激发导致超导体内库珀对被打散,产生高于能隙(Δ)能量的准粒子和声子,其中大于两倍能隙的

运探测技术中,噪声的谱密度函数为 $n_s(f) = C/f^\eta$, 其中 f 是锁相放大器参考信号频率, C 是与频率无关的常数, η 根据不同的材料取值为 0.9—1.4^[7]. 为了验证 $1/f$ 噪声对信号的影响,我们改变锁相放大器调制频率,对单壁碳纳米管材料时间分辨动力学光谱进行了研究(样品采用浮动化学沉积法制备),发现当频率从 1kHz 增加到几十千赫兹时,信号信噪比有了明显的改进. 另一方面,根据锁相放大器提取信号的原理,随着调制频率的增加,信号强度会随之减小,所以在实验中要根据不同的材料选择合适的调制频率. 图 2 是在 1kHz 和 100kHz 不同调制频率下得到的碳纳米管时间分辨超快动力学光谱,为了清楚地看出信噪比的提升,我们在 1kHz 频率下,在信号延迟时间坐标轴上做了平移. 在探测光相对抽运光延迟约 250fs 后,动力学信号达到最大值. 实验采用的抽运光功率均为 10mW,与探测光的能量比为 5 : 1. 锁模钛宝石飞秒激光器产生重复频率为 82MHz、脉宽为 100fs 的激光脉冲,中心波长为 790nm(光子能量 $\hbar\omega_{ph} \approx 1.57\text{eV}$). 分光镜将激光分成抽运光和探测光,它们的偏振方向相互垂直,经透镜重合聚焦在样品上,聚焦光斑直径约为 100nm.

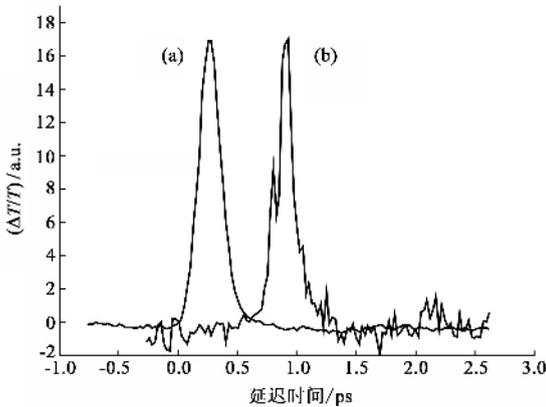


图2 100kHz(a)和1kHz(b)调制频率下碳纳米管时间分辨超快动力学光谱

锁相放大器是一个非常灵敏的设备,当其与其他用电设备共同接地时会与它们形成一个“回路”,其他用电设备会使锁相放大器产生扰动,产生电噪声. 另外,激光器输出功率有一定的起伏,探测光的波动受到锁相放大器的抑制,对噪声贡献很小. 然而,实验中要求抽运光和探测光在样品上重合,这会使部分抽运光衍射进入探测系统. 由于受到与参考频率同样的调制,因此抽运光的扰动会产生很大噪声. 我们在实验中使两束光的偏振方向互相垂直,并

在进入探测系统之前通过格兰棱镜,这就可以去掉抽运光的影响,以降低噪声. 再有,锁相参考信号频率的波动以及其他环境噪声都对信噪比有一定的影响. 通过对以上这些方面噪声的抑制,改进后的设备信噪比有了明显的提升. 实际可探测的透射率或反射率变化达到了 10^{-7} ,为目前国际最好水平. 改进后的设备可观测到以前一些完全淹没在噪声中的微弱信号,因此我们对样品的选择就更为广泛. 此外,在信噪比可靠的情况下,使用的激光功率也大幅降低. 例如,对于 LCCO 材料,改进后的设备抽运光强度仅需 0.3mW,这就减少了激光加热效应,从而避免了样品的光损伤.

另外,实验中用到了许多光学器件,它们会展览激光脉宽,为此我们增加了一个棱镜用来压缩脉宽,最终将激光脉宽压缩到 100fs,提高了时间分辨率. 另外,在进入抽运探测系统之前增加了一个透镜组,在焦点处用 100 μm 的针孔光阑对激光光斑进行了空间上的校正,使抽运光和探测光可以更好地在样品上重合. 同时该透镜组对光斑的压缩减少了棱镜对造成的激光能量损耗.

高温超导 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 单晶材料样品用原实验设备是观测不到的. 下面我们仍以该样品为例,验证实验设备改进后观测到的信号的真实性和同时确认测量的灵敏度和信噪比得到提高.

最佳掺杂的 Bi-2212 单晶以硅为基片,采用浮区法进行制备. 单晶厚度约为 50 μm ,转变温度为 89K 左右. X 射线衍射实验显示薄膜具有很好的 c 轴取向. 实验装置同上所述,抽运光调制频率为 100kHz,功率为 9mW ($1.4\mu\text{J}/\text{cm}^{-2}$). 样品放置在恒温器中,实验温度从 4K 到 300K 连续可调. 不同温度的反射率变化 $\Delta R/R$ 随时间的变化曲线见图 3. 研究发现,在转变温度 T_c (89K) 附近,超导态和正常态存在不同的光激发准粒子弛豫过程. 反射率的变化 $\Delta R/R$ 在超导态和正常态都是正信号, $\Delta R/R$ 随时间的关系分别可以用单指数和双指数衰减函数得到很好的拟合. 而在 T_c 附近,随着温度的升高,出现了从正到负再变为正信号的转变过程. 该结果与牛津大学 Gay P 研究组结果相近^[8,9].

4 结束语

光抽运探测技术作为一个不可替代的时间分辨研究手段,在许多领域得到了广泛的应用. 随着对实

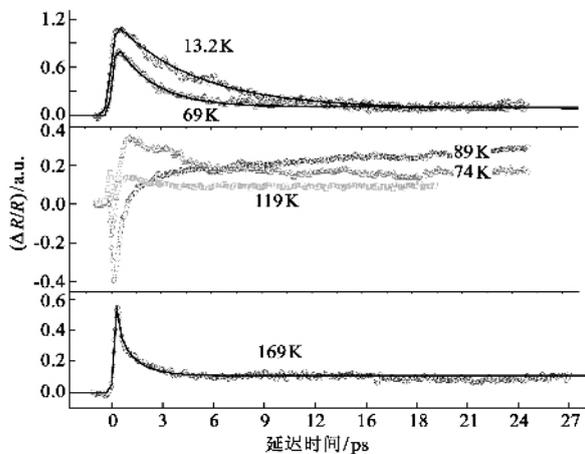


图3 最佳掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导单晶准粒子弛豫动力学光谱

实验要求的提高,我们对实验设备进行了改进,其中包括:大幅地提升光调制频率,压缩脉宽以提高时间分辨率,对激光光斑进行优化并减少了能量损耗等。从而最终提高了灵敏度、信噪比和时间分辨率,使得可测量的透射率或反射率变化达到 10^{-7} ,而低激光功率又避免了激光对样品的损伤。如果配合液氦低温冷却系统,可对高温超导、碳纳米管以及半导体等多种材料进行系统的研究。为了更进一步完善实验设备,我们准备采用激光光参量放大技术(OPA)拓展

激光波长,采用啁啾脉冲放大技术(CPA)得到更高单脉冲功率的激光脉冲,以便在更广范围内研究激光功率对动力学过程的影响,并开展超连续光在抽运探测技术中的应用。对于更微弱的信号,我们准备采用双锁相放大器数据采集技术,进一步降低噪声。相信相关的研究将对高温超导体、碳纳米管以及其他材料中的相关机理的理解与完善提供重要的实验依据。

参 考 文 献

[1] Long Y B , Song L *et al.* Chem. Phys. Lett. ,2005 ,405 :300
 [2] Gedik N , Langner M , Orenstein J *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2005 , 95 :117005
 [3] Long Y B , Zhao L *et al.* Physica C ,2006 ,436 :59
 [4] 方俊鑫,陆栋主编. 固体物理(II). 上海:科学技术出版社, 1997,101 [Fang J X, Lu D ed. Solid Physics. Shanghai : Scientific and Technical Press ,1997,101(in Chinese)]
 [5] Rothwarf A , Taylor B N. Phys. Rev. Lett. ,1967 ,19 :27
 [6] Scouten S , Xu Y Z , Moeckly B H *et al.* Phys. Rev. ,1994 , B50 :16121
 [7] 周午纵,梁维耀主编. 高温超导基础研究. 上海:科学技术出版社,1999,249 [Zhou W Z ,Liang W Y ed. Fundamental Study of High Temperature Superconductivity. Shanghai : Scientific and Technical Press ,1999,249(in Chinese)]
 [8] Gay P , Smith D C *et al.* J. Low Temp. Phys. ,1999 ,117 : 1025
 [9] Smith D C , Gay P *et al.* Physica C ,2000 ,341 -348 :2221

· 信息服务 ·



Rensselaer

美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy , New York , U. S. A.

May , 2007

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics , Applied Physics , and Astronomy
 Areas of research : Terahertz Imaging and spectroscopy , Terascale Electronics ,
 Photonic bandgap structures , nanoelectronic quantum structures , Bio-physics ,
 Origins of Life , Astronomy , Elementary Particles Physics. Teaching , research
 assistantships , and fellowships are available.

Application : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

Email : gradphysics@rpi.edu