

超低温下掺 Er^{3+} 玻璃的相干拍频调制效应研究

李玉琼 张 扬* 沈建琪

(上海理工大学理学院, 上海 200093)

摘要 采用非相干光时延四波混频(TDFWM-IL)实验装置,在 7 K 温度下,利用波长为 800 nm 的飞秒脉冲激光,观测到掺 Er^{3+} 玻璃的光子回波效应,发现信号随延时变化的拍频调制结构。根据 TDFWM-IL 多能级理论,运用其非均匀加宽占主导时的公式拟合实验结果,从最佳拟合获得的退相时间 $T_2 = 300$ fs,这与由相干控制实验测得的相一致。并且研究了调制参数 c 对相干拍频调制结构的影响。发现样品光子回波拍频调制结构的出现是在低温下,受体系多个激发态子能级相干效应影响。当样品温度逐渐升高,相干拍频调制结构消失,此时样品的光子回波图像特征类似于 TDFWM-IL 二能级系统。从而为研究低温下稀土材料的相干瞬态光谱提供了一个新的理论依据。

关键词 非线性光学;光子回波;相干拍频调制;非相干光时延四波混频;超低温;掺 Er^{3+} 碲酸盐玻璃

中图分类号 O482.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1119001

Study of Coherent-Beat Modulation in Er^{3+} -Doped Glass at Ultra-Low Temperature

Li Yuqiong Zhang Yang Shen Jianqi

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract The photon echo of the Er_2O_3 -doped TeO_2 - Nb_2O_5 - ZnO glass is observed on the time-delay four-wave mixing with incoherent light (TDFWM-IL) experimental setup, at the temperature 7K and with the femtosecond pulse laser of 800 nm wavelength. Moreover, the interference-beat modulation of signal intensity versus delay time is found in the experiment. According to the multi-level theory of TDFWM-IL, the experimental result is fitted with the theoretical formula when the inhomogeneous broadening is dominant. The dephasing time $T_2 = 300$ fs is gotten when the fitting is the best. Then the influence of the modulation parameter c on the structure of beat frequency modulation is studied. It is found that the photon echo beat frequency modulation structure appears at the ultralow temperature, because it is affected by the coherent effect of the coherent excited states of many sub-levels. When the temperature gradually increases, the coherent-beat modulation structure disappears, then the feature of the photon echo is similar to the TDFWM-IL two-level system. Thus a new theoretical basis for the coherent transient spectroscopy study of the rare earth materials at low temperature is provided.

Key words nonlinear optics; photon echo; coherent beat-frequency modulation; time-delay four-wave mixing with incoherent light; ultra-low temperature; Er^{3+} -doped telluride

OCIS codes 190.4380; 190.4400; 190.7110; 190.4720

1 引 言

非相干光时延(简并)四波混频(TDFWM-IL)是一种典型的可以利用相干性极差的激光(此处称为非相干光)作为光源,用来探测物质激发的超快弛豫过程,尤其是失相过程,从而获得时间分辨率极高

的相干瞬态光谱。自提出 TDFWM-IL 的二能级理论模型以来,这项理论已经成功适用于二能级体系的超快弛豫检测,甚至是分析和处理类似固体和染料分子等具有宽吸收带的实验结果^[1~4]。之后的研究发现,二能级理论处理这类具有宽吸收带的实验

收稿日期: 2011-04-22; 收到修改稿日期: 2011-05-30

作者简介: 李玉琼(1968—),女,讲师,主要从事非线性光学相干瞬态效应方面的研究。E-mail: liyuqiong138@163.com

* 通信联系人。E-mail: zhangyang-457845@163.com

结果是具有局限性的^[5,6],特别是二能级理论无法预言这类物质在低温下由多能级结构引起的相干拍频调制效应^[7]。根据这一事实,提出了 TDFWM-IL 多能级理论,并成功的解释了红宝石、金绿宝石和染料分子膜吸收带等一系列实验^[8,9]。但区别于二能级理论的重要特征-拍频调制结构,以往的研究都只是运用多能级理论做出定性的解释,至今未见运用多能级理论公式拟合出现拍频调制结构信号的实验结果。另一方面虽然目前超快激光光谱技术在很多材料中已得到广泛的应用^[10],但是关于稀土材料在飞秒尺度的超快光谱,尤其是相干瞬态光谱的报道却很少。

本文介绍了掺 Er^{3+} 玻璃 ($\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}:\text{Er}_2\text{O}_3$) 的制备过程, TDFWM-1 实验装置,并获得了样品在 7 K 温度下光子回波的拍频调制结构,运用非均匀加宽下的多能级理论公式成功拟合实验结果,并对实验结果做出分析与讨论。

2 实验设计

实验中所用的样品 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}:\text{Er}_2\text{O}_3$ 的制备过程:先将摩尔分数 99.99% 的 TeO_2 粉末,摩尔分数 99.99% 的 Nb_2O_5 粉末,摩尔分数 99.99% 的 ZnO 粉末和质量分数 0.5% 的 Er_2O_3 溶液混合,然后在 $780\text{ }^\circ\text{C}\sim 830\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下熔化 10~20 min,后浇铸在预热不锈钢板上,再在 $360\text{ }^\circ\text{C}\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下退火 4 h 后随炉冷却至常温。最后抛光至 2 mm 厚的 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ 玻璃。

图 1 为 TDFWM-IL 实验装置示意图,激光光源为美国 Spectra-Physics 公司的掺钛蓝宝石 ($\text{Ti}:\text{sapphire}$) 飞秒激光系统,波长调谐范围为 $720\sim 870\text{ nm}$,输出的飞秒脉冲在 800 nm 处的脉宽约为 50 fs,锁模输出平均功率约为 780 mW。Ti:sapphire 激光器产生的飞秒激光脉冲列,经分束镜成强度比为 1.4:1 的两束光,较强的为抽运光 \mathbf{K}_1 ,较弱的为探测光 \mathbf{K}_2 。经由步进电机控制抽运光到达样品时间的光学延迟线后,具有延迟时间 Δt 的两脉冲列由透镜以很小的夹角(小于 5°)非共线地聚焦于样品上。抽运光和探测光在样品中形成衍射光栅,分别将抽运光 \mathbf{K}_1 和探测光 \mathbf{K}_2 衍射到 $\mathbf{K}_4 = 2\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2$, $\mathbf{K}_3 = 2\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1$ 的方向上,并将通过样品的光束经小孔光阑,使 \mathbf{K}_3 方向上形成的四波混频信号由光电倍增管 (R928, Hamamatsu) 探测,信号进入锁相放大器 (EG&G 7260) 处理检验样品特定波长的荧光,并由数字示波器 (Tektronix 2230) 显示时间曲线。为了对样品进行低温研究,将 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}:\text{Er}_2\text{O}_3$ 样品放在液氮冷却的闭循

环系统 (ARS Displex DISPLES GSW202N) 中进行冷却和温度控制。

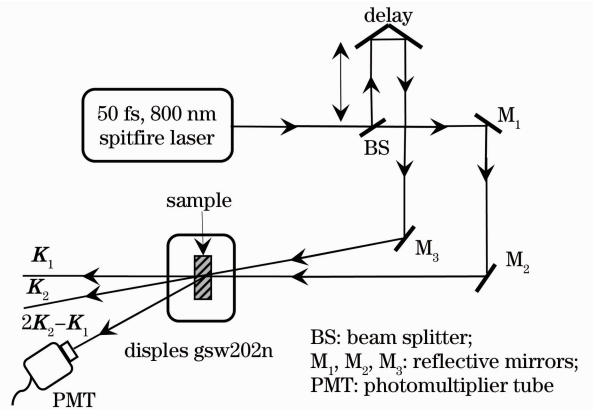


图 1 TDFWM-IL 测量的实验装置图
Fig. 1 Experimental setup for degenerate TDFWM-IL

3 实验结果与讨论

首先用锁模 Ti:sapphire 激光器,在中心波长为 800 nm 激发下测量到室温稀土玻璃样品 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}:\text{Er}_2\text{O}_3$ $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的飞秒自由感应衰减 (FID),分析确定了 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级的精细结构 ($\text{O}_{-1}, \text{O}_0, \text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3$ 能级分别为 $12413, 12472, 12583, 12617$ 和 12703 cm^{-1}),并得到退相特征时间 $T_2 = 300.5 \pm 0.7\text{ fs}$ ^[11,12]。

在实验中,使用中心波长为 800 nm 的超快脉冲激发 Er^{3+} 离子时,先由基态吸收 (GSA) 产生 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁,脉宽为 50 nm 的激光可使激发态 $^4\text{I}_{9/2}$ 的 5 个精细分裂同时得到布居^[13~15](如图 2 所示)。图 3 (a) 为样品在温度为 7 K 时测得的 TDFWM-1L 信号,并在一定的延迟时间上,观察到了光子回波信号^[16]。图 3 (b) 为样品光子回波信号放大图,在图中可以明显的看到拍频调制结构,这时运用二能级理论讨论实验结果是十分不妥的。通过观察图 3 (b) 可以发现,在 7 K 温度下样品光子回波

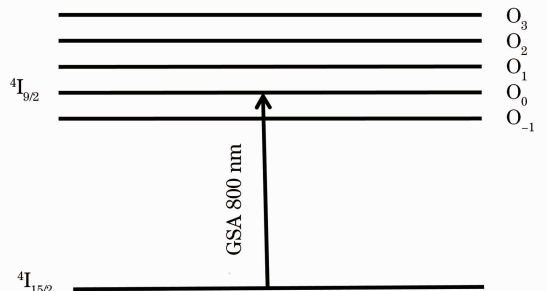


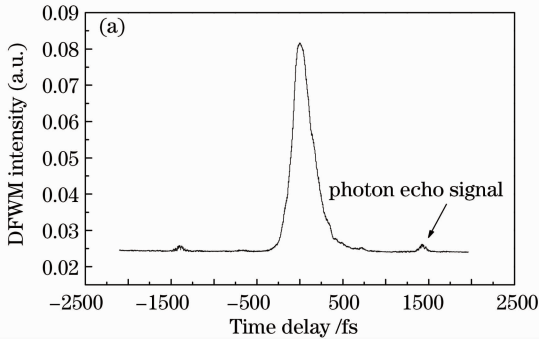
图 2 所涉及的能级结构
Fig. 2 Corresponding energy levels

信号强度与零延时关系是非对称的,由此可以推断样品系统在该温区为非均匀加宽情形。按照 TDFWM-1L 多能级理论在非均匀加宽占主导时的公式^[17,18]

$$I_s(\tau)\alpha A(\tau)\exp(-4\tau/T_2), \quad \tau \geq 0 \quad (1)$$

$$I_s(\tau) = 0, \quad \tau < 0 \quad (2)$$

式中 $A(\tau) = \left| \sum_i G(\omega_i)\exp(-i\omega_i\tau) \right|^4$ 。与二能级理论公式相比,多能级理论(1)式中多出一个随 τ 变化的因数 $A(\tau)$,这个因数对于信号强度 $I_s(\tau)$ 随时延 τ 变化规律的影响,将取决于多能级系统激发态



的能级结构、子能级之间的间距与均匀加宽 T_2^{-2} 的相对大小。为方便讨论起见,假定激发态相邻子能级之间具有相同的间隔 Δ ,而且 $G(\omega_i)$ 为高斯函数分布,即

$$G(\omega_i) \propto \exp[-(\omega_i - \omega_0)^2/\delta\omega_b^2],$$

式中 ω_0 和 ω_i 分别是原子的基态与激发态第 0 个和第 i 个子能级的共振频率。 $\delta\omega_b$ 是吸收带轮廓线宽。同时引入的无量纲参量为 $b = \delta\omega_b/\Delta, c = T_2^{-1}/\Delta, \tau' = \tau\Delta$ 。

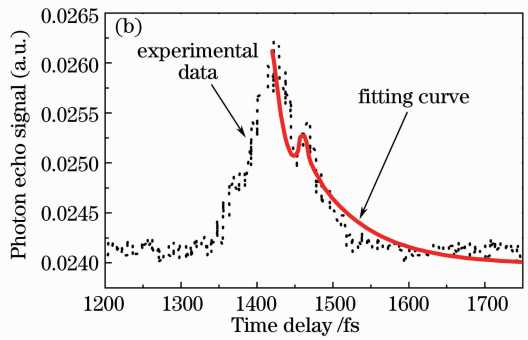


图 3 温度为 7 K 时(a) TDFWM-IL 信号;(b)光子回波信号

Fig. 3 (a) TDFWM-IL signal and (b) photon echo for the sample at the temperature 7 K

首先确定能级⁴ $I_{9/2}$ 的 5 个精细结构中 $O_0 = 12472 \text{ cm}^{-1}$ 为 800 nm 激发中心共振频率,将这些能级间隔取平均获得 $\Delta = 455.6 \text{ cm}^{-1}$,吸收带轮廓线宽 $\delta\omega_b = 1817 \text{ cm}^{-1}$,将这些参数代入公式,获得无量纲参量 $b = 4$,然后调整参数 c 去拟合实验数据,从最佳拟合获得 $T_2 = 300 \text{ fs}$ 。图 3(b)中实线为 $c = 0.023$ 时的拟合曲线,这也与自由感应衰减测得的退相特征时间基本一致^[11,17]。在研究参数 c 对曲线光子回波 $I_s(\tau)$ 的相干调制结构的影响时,发现当增大失相速率 T_2^{-1} ,使之接近 Δ 时,曲线 $I_s(\tau)$ 的调制结构轮廓逐渐缩小,并向光子回波信号末端移动。当继续增大失相速率 T_2^{-1} ,使之大于 Δ 时,曲线中 $I_s(\tau)$ 中便不出现调制结构,并且曲线特征与二能级情形的 $I_s(\tau)$ 曲线十分相像^[19]。

在室温下,样品光子回波信号强度与延时关系曲线相对于零延时是对称的,曲线这种相干拍频调制结构消失。从而表明在 7 K 的超低温下,样品的光子回波信号出现拍频调制结构是由于激发态⁴ $I_{9/2}$ 的多能级相干体系温度降低,使多个激发态子能级的均匀加宽逐渐减少以至远小于相邻子能级的间隔,从而导致样品光谱的非均匀加宽不能忽略(或非均匀加宽占主导),并且对应相邻激发态子能级组成吸收带的各条谱线可以分辨(吸收谱完全或者部分

分立)。这也是 TDFWM-IL 多能级理论相区别与二能级理论的一个重要结论。当样品温度逐渐升高,多个激发态子能级的均匀加宽逐渐增大以致接近与子能级间隔,样品光谱的非均匀加宽可以忽略(均匀加宽占主导),相邻激发态子能级组成吸收带是光滑的,这时光子回波信号便不出现相干拍频调制结构,信号强度与延时关系曲线相对于零延时是对称的,此时就与二能级系统情况类似。根据以上讨论可知,要想观测到此类的拍频调制结构,首先确保吸收谱最少两条谱线包含在激光功率谱激发的谱宽范围内,其次还要使实验中的样品系统温度足够低,样品光谱的非均匀加宽不能忽略,以致其吸收谱完全或者部分分立^[20,21]。

虽然 TDFWM-IL 在研究材料超快弛豫过程,获得超高时间分辨光谱方面具有明显优势。但是目前影响 TDFWM-IL 理论在实际应用中进一步发展的主要障碍,仍然是缺乏理想的、可利用的混频非线性材料,所以在材料没有获得突破性进展的情况下,现有材料的研究对 TDFWM-IL 理论的发展就显得格外重要。另外 TDFWM-IL 激光光谱技术以其天然消除光谱的多普勒增宽,低温下理论上可达到除碰撞增宽外的光谱分辨率极限,检测出低至 0.05 ng/ml,取样量限于 μg 量级等优点。同时,它对除光源以外设备的

要求相对简单,其光源可使用广谱可调谐的脉冲或连续的染料激光器,样品池原子化器可以选用石墨炉或电感耦合等离子体等,以致 TDFWM-IL 理论发展越来越被关注。如今利用 TDFWM-IL 光谱技术已在国内军事、生命科学、环境监测、物质成分分析和医学等领域被广泛应用^[22]。

4 结 论

用 TDFWM-IL 多能级理论研究了在 7 K 的超低温下 $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO:Er}_2\text{O}_3$ 玻璃光子回波信号的相干拍频调制结构,并运用多能级理论在非均匀加宽下的公式成功拟合实验结果。表明 TDFWM-IL 多能级理论较二能级理论更适合分析和处理具有特殊电子结构的稀土材料等宽吸收带物质的实验结果,也验证了掺铒玻璃的相干拍频调制效应是受低温下激发态多能级相干作用影响,从而为研究其它材料类似的相干拍频调制效应提供依据。

参 考 文 献

- N. Norio, T. Yajiam. Ultrahigh-time-resolution coherent transient spectroscopy with incoherent light[J]. *Phys. Rev. A*, 1984, **30**(5): 2525~2536
- S. Asaka, H. Nakatsuka, M. Fujiwara *et al.*. Accumulated photon echoes with incoherent light in Nd-doped silicate glass[J]. *Phys. Rev. A*, 1984, **29**(4): 2286~2289
- R. Beach, S. Hartmann. Incoherent photon echoes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**(7): 663~666
- Zhang Xiqing, Fan Xiwu, Huang Shihua. Non-coherent light with time delay measurements ultrafast four-wave mixing process [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1995, **24**(3): 231~234
张希清, 范希武, 黄世华. 用非相干光时间延迟四波混频测量超快速过程[J]. *光子学报*, 1995, **24**(3): 231~234
- Ye Peixian. Nonlinear Optical Physics [M]. Beijing: Peking University Press, 2007. 349~367
叶佩弦. 非线性光学物理[M]. 北京:北京大学出版社, 2007. 349~367
- Zhang Ruihua, Mi Xin, Zhou Haitian *et al.*. Study of time-delayed four-wave mixing with incoherent light in the absorption band of ruby[J]. *Opt. Commun.*, 1988, **67**(6): 446~450
- Zhang Ruihua, Zhou Haitian, Mi Xin *et al.*. Interference-beat modulation in time-delay four-wave mixing with incoherent light in absorption band of ruby at 20 K[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1991, **36**: 1434~1437
- Zhang Ruihua, Zhou Haitian, Mi Xin *et al.*. Interference-beat modulation in time-delay four-wave mixing with incoherent light in absorption band of ruby at low temperature [J]. *Science Bulletin*, 1991, **6**: 420~422
张瑞华, 周海天, 米 辛等. 低温下红宝石吸收带非相干光时延四波混频的相干拍频调制[J]. *科学通报*, 1991, **6**: 420~422
- Mi Xin, Zhang Ruihua, Jiang Qian *et al.*. Electronically excited dye molecules during the vibrational dephasing delay of non-coherent four-wave mixing[J]. *Acta Optica Sinica*, 1990, **10**(1): 14~20
- 米 辛, 张瑞华, 姜 谦等. 染料分子电子激发态振动失相过程的非相干时延四波混频研究[J]. *光学学报*, 1990, **10**(1): 14~20
- Lan Jiang, Lishan Li, Sumei Wang *et al.*. Microscopic energy transport through photo-electron-phonon interactions during ultrashort laser ablation of wide bandgap materials PartI: photon absorption[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 780~789
- Li Yuqiong. The studies on femtosecond coherent spectroscopy and nonlinear optical properties of several new optical materials [C]. Shanghai: East China Normal University, 2006, 34~65
李玉琼. 若干新型材料的飞秒相干光谱及非线性光学性质[C]. 上海:华东师范大学, 2006, 34~65
- Li Yuqiong, Sun Zhenrong, Zhang Shian *et al.*. Temporal coherent control in Er^{3+} -doped telluride glass[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(8): 1392~1395
李玉琼, 孙真荣, 张诗按等. 掺 Er^{3+} 玻璃上转换荧光的时间相干控制[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(8): 1392~1395
- Li Yuqiong, Sun Zhenrong, Kang Haifeng *et al.*. Er^{3+} -doped optical limiting properties of glass[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(1): 5~7
李玉琼, 孙真荣, 康海峰等. 掺 Er^{3+} 玻璃的光限幅特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(1): 5~7
- Zhou Yaxun, Chen Fen, Yang Gaobo *et al.*. Theoretical study of Er^{3+} -doped tellurite-based upconversion fiber laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(7): 1895~1899
周亚训, 陈 芬, 杨高波等. 掺铒碲酸盐玻璃基上转换光纤激光器的理论研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(7): 1895~1899
- Gai Na, Zhou Yaxun, Dai Shixun *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} doped tellurite glass[J]. *J. Chinese Society of Rare Earths*, 2009, **27**(2): 190~193
盖 娜, 周亚训, 戴世勋等. 掺铒碲酸盐玻璃光谱特性研究[J]. *中国稀土学报*, 2009, **27**(2): 189~193
- Wang Weibo, Chen Deying, Fan Rongwei *et al.*. Study of effect of light source stability on the signal to noise ratio in degenerate four wave mixing experiment [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(2): 462~465
王维波, 陈德应, 樊荣威等. 光源稳定性对简并四波混频信噪比影响的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(2): 462~465
- Mi Xin, Zhou Haitian, Zhang Ruihua *et al.*. Multilevel theory of time-delay four-wave mixing with incoherent light in absorption band[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**(2): 184~190
- Zhang Ruihua, Mi Xin, Zhou Haitian *et al.*. Non-coherent multi-delay four-wave mixing level theory-the case of non-homogeneous broadening[J]. *Acta Physica Sinica*, 1991, **40**(3): 414~423
张瑞华, 米 辛, 周海天等. 非相干光时延四波混频的多能级理论-非均匀加宽情形[J]. *物理学报*, 1991, **40**(3): 414~423
- M. Crosswhite. Effective electrostatic operators for two inequivalent electrons[J]. *Phys. Rev. A*, 1971, **4**(2): 485~489
- Wang Changshun. The experimental study of time-delay-four-wave mixing with incoherent light in the absorption band of ruby at 20 K[J]. *J. Henan University*, 1993, **23**(3): 31~33
王长顺. 非相干光时延四波混频多能级理论的实验验证[J]. *河南大学学报*, 1993, **23**(3): 31~33
- Zhang Shian, Sun Zhenrong, Yang Xihua *et al.*. Femtosecond vibrational photon echo in CeO_2 -doped $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ glass [J]. *Opt. Commun.*, 2004, **241**(4-6): 481~486
- Zheng Tao. Based on Degenerate Four-Wave Mixing Spectroscopy Detection Theory of Super-System [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnic University, 2010. 14~17
郑 涛. 基于简并四波混频的超精细光谱检测理论研究[D]. 西安:西北工业大学, 2010. 14~17