

用非相干光时间延迟四波混频测量 载流子复合时间*

张希清 赵家龙 秦伟平 黄世华

(中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

摘要 本文首次报道了用非相干光时间延迟四波混频测量载流子复合时间的理论, 实验证实了该理论的正确性, 测得 PbS 超微粒子和 CdS:Cu 的载流子复合时间分别为 1.56 ns 和 0.8 ns.

PACC: 4265, 4265G, 4280

1 引言

近年来, 用 ps 和 fs 脉冲技术研究超快速弛豫过程发展地非常迅速. 由于超短脉冲技术的发展, 利用时域检测技术已经能够在短至几十 fs 的弛豫过程作直接的瞬态研究. 但是超短脉冲激光的应用直接受到复杂、昂贵的仪器条件的限制, 加上色散等因素的影响, 时域中的超短脉冲方法有一定的局限性. 近年来的一些理论和实验工作表明^[1-4]利用宽带纳秒激光作光源的非相干光时间延迟四波混频 (TDFWM-IL) 可直接探测物质中的超快速弛豫过程. 在这种光谱方法中的时间分辨率由光源的相干时间决定而不是由脉冲持续时间决定. 由于非相干光很容易产生, 所以瞬态非相干激光在研究超快速过程的应用引起了普遍的关注和兴趣. TDFWM-IL 为利用 ns 脉冲激光甚至连续激光探测亚 ps 时间尺度的超快速过程提供了一个简便有效的非线性光谱技术. 然而, 在用 TDFWM-IL 测量布居弛豫时间时, 都是由 TDFWM-IL 信号曲线的尾部获得, 尾部含布居弛豫时间的成分较小, 拟合时的误差较大. 本文通过理论分析指出, 激光感生光栅衰减时间和载流子复合时间也可以由 TDFWM-IL 信号曲线的常数背底和两个峰的相对强度得到; 不同材料 TDFWM-IL 信号的两个峰强度比不同是由于载流子扩散或者热运动引起的.

2 理论

在光薄半导体 ($l \ll \frac{1}{\alpha}$, 其中 l 是样品厚度, α 是吸收系数) 的四波混频中载流子总寿命 T_1 满足^[5]:

* 本工作由国家自然科学基金和中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室基金资助
1992年9月18日收到初稿, 1993年4月9日收到修改稿

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_R} + \frac{1}{T_D}, \quad (1)$$

$$T_D = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2 D_0}. \quad (2)$$

式中 T_R 是载流子复合时间, T_D 是扩散衰减时间, Λ 是光栅周期, D_0 是双极性扩散系数. (1)、(2)式表明, 光栅周期较小的光栅衰减时间较小. 能量传递和热运动等使载流子离域化的过程也引起同样的结果.

假定共振非线性材料是由二能级系统构成, 与这个二能级系统相互作用的非相干光具有高斯随机复振幅, 当光束 I_1 、 I_2 和 I_3 来自同一光源的非相干光时, 这个光场具有如下形式:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= E_1(\mathbf{r}, t) + E_2(\mathbf{r}, t) + E_3(\mathbf{r}, t) \\ &= \tilde{E}_1(t) \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) + \tilde{E}_2(t) \exp(i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) + \tilde{E}_3(t) \exp(i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}) \\ &= \varepsilon_1 R(t) \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t) + \varepsilon_2 R(t + \tau) \exp[i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega(t + \tau)] \\ &\quad + \varepsilon_3 R(t - T) \exp[i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} - \omega(t - T)], \end{aligned} \quad (3)$$

其中 R 是高斯随机复振幅, ε 是随 t 变化很小的复振幅, $-\tau$ 是探测光束 I_2 相对前向泵浦光束 I_1 的延迟时间, T 是后向泵浦光束相对前向泵浦光束的延迟时间.

在旋转波和电偶极近似下, 由密度矩阵方程和微扰理论求得三阶电极化强度为^[3]:

$$\begin{aligned} P_i^{(3)} \propto \exp[i(\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] &\int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega) g(\Delta\omega) \\ &\times \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \exp[-(t_3 - t_2)/T_1] \exp[-(t - t_3 + t_2 - t_1)/T_2] \\ &\times \{ [\tilde{E}_3(t_3 - T) \tilde{E}_1(t_2) \tilde{E}_2^*(t_1 + \tau) + \tilde{E}_1(t_3) \tilde{E}_3(t_2 - T) \tilde{E}_2^*(t_1 + \tau)] \\ &\times \exp[-i\Delta\omega(t - t_3 - t_2 + t_1)] + [\tilde{E}_3(t_3 - T) \tilde{E}_2^*(t_2 + \tau) \tilde{E}_1(t_1) \\ &+ \tilde{E}_1(t_3) \tilde{E}_2(t_2 + \tau) \tilde{E}_3(t_1 - T)] \exp[-i\Delta\omega(t - t_3 + t_2 - t_1)] \}. \end{aligned} \quad (4)$$

其中 g 是二能级系统跃迁分布函数, $\Delta\omega$ 是二能级系统跃迁频率与激光频率之差, T_1 是布居弛豫时间, T_2 是失相时间.

按照激光感应运动光栅理论和相位匹配条件, 光束 I_1 和 I_2 在介质中感生出实时空间光栅(大周期光栅)对光束 I_3 衍射, 光束 I_2 和 I_3 在介质中感生出实时空间光栅(小周期光栅)对光束 I_1 衍射, 四波混频信号是这两部分的相干迭加. 在 $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_2$ 方向由(4)式得到三阶电极化强度为:

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(\tau) \propto &\int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega) g(\Delta\omega) \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \exp[-(t - t_3 + t_2 - t_1)/T_2] \\ &\times \{ \exp[-i\Delta\omega(t - t_3 - t_2 + t_1)] \exp[-(t_3 - t_2)/T_1'] \\ &\quad \tilde{E}_3(t_3 - T) \tilde{E}_2^*(t_1 + \tau) \tilde{E}_1(t_2) \\ &\quad + \exp[-i\Delta\omega(t - t_3 - t_2 + t_1)] \exp[-(t_3 - t_2)/T_1''] \tilde{E}_1(t_3) \tilde{E}_3(t_2 - T) \\ &\quad \tilde{E}_2^*(t_1 + \tau) + \exp[-i\Delta\omega(t - t_3 + t_2 - t_1)] \exp[-(t_3 - t_2)/T_1'] \tilde{E}_3(t_3 - T) \\ &\quad \tilde{E}_2^*(t_2 + \tau) \tilde{E}_1(t_1) + \exp[-i\Delta\omega(t - t_3 + t_2 - t_1)] \exp[-(t_3 - t_2) \\ &\quad /T_1''] \tilde{E}_1(t_3) \tilde{E}_2(t_2 + \tau) \tilde{E}_3(t_1 - T) \}. \end{aligned} \quad (5)$$

式中 T_1' 是大周期光栅衰减时间, T_1'' 是小周期光栅衰减时间. 当 $T_2 \ll T_1', T_1'', \tau$ (激

光相干时间)时,(5)式化简为:

$$P_i^{(3)}(\tau) \propto \int_{-\infty}^t dt' \exp[-(t-t')/T_1] [\tilde{E}_3(t-T) \tilde{E}_2^*(t'+\tau) \tilde{E}_1(t')] + \int_{-\infty}^t dt' \exp[-(t-t')/T_1'] [\tilde{E}_1(t) \tilde{E}_2^*(t'+\tau) \tilde{E}_3(t'-T)]. \quad (6)$$

当 $\tau_c \ll T$ 时,(6)式中的第一项对应于大周期光栅衍射产生的 $\tau = 0$ 附近的峰,第二项对应于小周期光栅衍射产生的 $\tau = -T$ 附近的峰.

由于四波混频是三阶非线性效应,所以信号强度正比于 $P_i^{(3)}(\tau)$ 绝对值平方的统计平均值,由(6)式得:

$$I_s(\tau) \propto \left\{ \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' [- (2t - t' - t'') / T_1] \times \langle R(t-T) R^*(t'+\tau) R(t') R^*(t-T) R(t''+\tau) R^*(t'') \rangle + \int_{-\infty}^t dt' \exp[-(t-t')/T_1] \int_{-\infty}^t dt'' \exp[-(t-t'')/T_1'] \times \langle R(t-T) R^*(t'+\tau) R(t') R^*(t) R(t''+\tau) R^*(t''-T) \rangle + \int_{-\infty}^t dt' \exp[-(t-t')/T_1'] \int_{-\infty}^t dt'' \exp[-(t-t'')/T_1'] \times \langle R^*(t-T) R(t''+\tau) R^*(t'') R(t) R^*(t'+\tau) R(t'-T) \rangle + \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' \exp[-(2t - t' - t'') / T_1'] \times \langle R(t) R^*(t'+\tau) R(t'-T) R^*(t) R(t''+\tau) R^*(t''-T) \rangle \right\}. \quad (7)$$

非相干光源可以用热辐射模型描述,(7)式中出现的六阶相干函数可以用二阶相干函数表示,假定光场具有高斯随机复振幅,则 $\langle R^*(x+\tau) \times R(x) \rangle = \exp[-(\tau^2/\tau_c^2)]$.

当 $|T|, T_1, T_1' \gg \tau_c$ 时,(7)式化简为:

$$I_s(\tau) \propto 1 + \frac{2\sqrt{2} T_1'^2}{\sqrt{\pi} (T_1 + T_1') \tau_c} \exp[-(2\tau^2/\tau_c^2)]. \quad (8)$$

当 $|T|, |\tau|, T_1, T_1' \gg \tau_c$ 时,令 $z = \tau + T$, (7) 式化简为:

$$I_s(\tau) \propto 1 + \frac{2\sqrt{2} T_1'^2}{\sqrt{\pi} (T_1 + T_1') \tau_c} \exp[-(2z^2/\tau_c^2)]. \quad (9)$$

令 $I_0' = I_s(\infty), I_1' = I_s(\tau = 0) - I_0', I_2' = I_s(z = 0) - I_0'$, 由(8)、(9)式得到:

$$T_1' = \frac{\sqrt{\pi} \tau_c}{2\sqrt{2}} \frac{I_1'}{I_0'} \left(1 + \sqrt{\frac{I_2'}{I_1'}} \right), \quad (10)$$

$$T_1'' = \frac{\sqrt{\pi} \tau_c}{2\sqrt{2}} \frac{I_2'}{I_0'} \left(1 + \sqrt{\frac{I_1'}{I_2'}} \right). \quad (11)$$

当光束 I_1 和 I_2 之间的夹角为 θ 时,大光栅周期和小光栅周期分别为:

$$A_1 = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)}, \quad (12)$$

$$A_2 = \frac{\lambda}{2 \cos(\theta/2)}. \quad (13)$$

由(1)、(2),(10)–(13)式,我们得到载流子复合时间为:

$$T_R = \frac{\sqrt{\pi\tau_c}}{2\sqrt{2}} \frac{(\sqrt{I'_1} + \sqrt{I'_2})\sqrt{I'_1 I'_2} \cos\theta}{I'_0 \left(\sqrt{I'_2} \cos^2 \frac{\theta}{2} - \sqrt{I'_1} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)} \quad (14)$$

由(1),(2)式大周期光栅的 T'_b 大于小周期光栅的 T''_b . 因此, T'_1 较 T''_1 长. 光栅的衰减时间不仅与材料有关, 而且与光栅周期有关. 另外 TDFWM-IL 信号 $\tau = -T$ 峰的强度与 $\tau = 0$ 峰的强度之比同光源相干时间和大、小周期光栅衰减时间有关. 所以 TDFWM-IL 信号在 $\tau = 0$ 和 $\tau = -T$ 附近出现两个不同强度的峰, 不同材料两个峰的强度之比不同. 理论分析结果还表明, 在 $T'_1, T''_1 \gg \tau_c$ 的条件下, 两个峰之间的距离为 T , 有一个常数背底, 两个峰都是对称的. (10),(11)和(14)式表明, 载流子复合时间和两个光栅衰减时间可以由常数背底和两个峰的相对强度得到.

3 实验结果和讨论

实验光路如图 1 所示, 我们用调 QNd:YAG 激光器的二次谐波作为非相干光源, 激光相干时间为 28ps, 脉冲宽度为 10ns, 重复频率是 10Hz, 激光经分束器 BS_1 和 BS_2 及反射镜 M_1, M_2 和 M_3 被分成三束, 使泵浦光束 I_1 和 I_3 传播方向相反强度相等. 为了精确探测 TDFWM-IL 信号, 延迟器 DL 同时延迟泵浦光束 I_1 和 I_3 代替延迟光束 I_2 , 光阑 A_1 孔径较大, 而光阑 A_2 孔径较小, 一方面是为了消除杂散光, 另一方面是为了减小由于延迟器运动引起光束 I_1 和 I_3 方向的微弱改变对 TDFWM-IL 信号的影响. 在整个实验中, 固定延迟时间 $T = 510\text{ps}$. 严格调整好光路后可由 BS_3 取出 TDFWM-IL 信号送入 spex 光谱仪、Boxcar 和微机系统进行数据记录和处理.

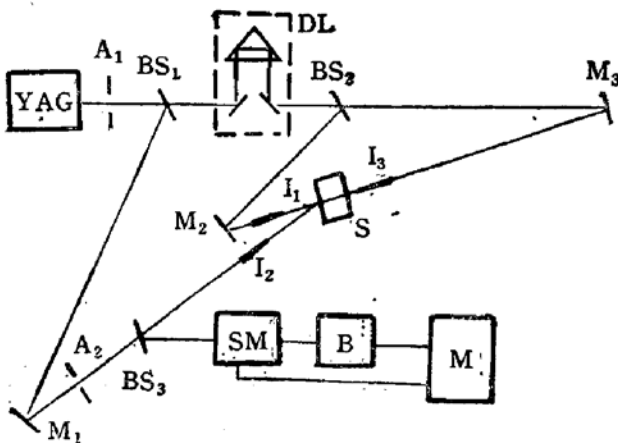


图 1 非相干光时间延迟四波混频实验装置
 $M_i (i = 1, 2, 3)$ ——全反射镜, $BS_i (i = 1, 2, 3)$ ——分束器, DL——延迟器, S——样品, SM——spex 光谱仪, B——Boxcar, M——微机

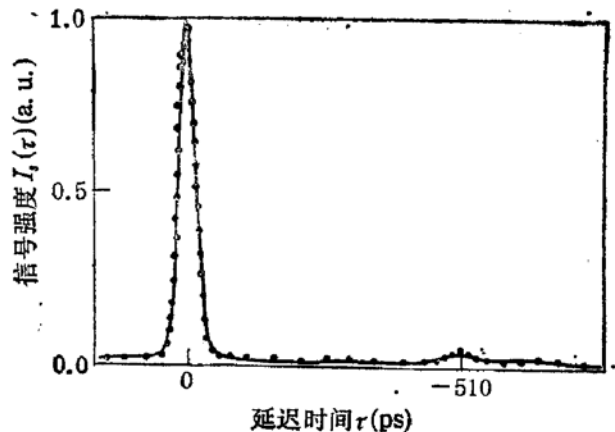


图 2 CdS:Cu 非相干光时间延迟四波混频实验数据

当光束 I_1 和 I_2 之间的夹角 $\theta = 15^\circ$ 时, 我们得到 CdS:Cu 的 TDFWM-IL 实验结果如图 2 所示, 实线为按(8)和(9)式的拟合曲线, 圆点构成的曲线为实验曲线. 由(14)式并据图 2 得到 CdS:Cu 的载流子复合时间为 0.8ns, 由(10)和(11)式得到大、小周期光

栅衰减时间分别为 0.77ns 和 0.2ns。图中两个峰强度不同,是因为 TDFWM-IL 信号 $\tau = 0$ 峰和 $\tau = -T$ 峰附近的强度分别对应于大、小周期光栅的衍射,而大周期光栅中载流子扩散的速率比小周期光栅中载流子扩散速率慢,使得前者的衍射效率大于后者的衍射效率,所以 $\tau = 0$ 峰的强度大于 $\tau = -T$ 峰的强度。

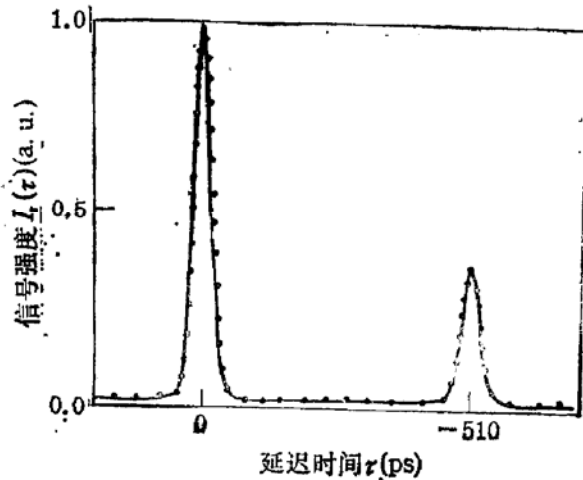


图3 PbS 超微粒子的非相干光时间延迟四波混频实验数据

造成信号强度不同的原因是超微粒子的 Brown 运动引起激发的离域化,使 $T'_1 > T''_1$ 所致。

由(8)式并据图 2 或图 3 都可以得到 $\tau_c = 28\text{ps}$, 这一结果与光源相干时间完全符合。

从图 2 和图 3 可以看出,都出现两个不同强度的峰,且不同材料两个峰的强度比不同。这是因为光栅衰减时间不仅与材料有关而且与光栅周期有关。而扩散、能量传递和热运动等对两个光栅的贡献不同,使得 T'_1 大于 T''_1 。由(8)和(9)式可知, TDFWM-IL 信号两个峰的强度比与 τ_c 、 T'_1 和 T''_1 有关,所以信号强度 $I_s(\tau)$ 在 $\tau = 0$ 和 $\tau = -T$ 附近能出现两个不同强度的峰,不同材料两个峰的强度比不同。

从图 2、3 还可以看出,这两种材料的 TDFWM-IL 信号各有一个常数背底;两个峰之间的距离都为 510ps;两个峰都是对称的。当 $T'_1, T''_1 \gg \tau_c$ 时,由(8)和(9)式可知, TDFWM-IL 信号是由常数项和高斯型相干项组成。常数项与常数背底相对应;当 $\tau = 0$ 和 $\tau = -T$ 时,高斯型相干项会出现两个峰,两个峰之间的距离为 T ,而在实验配置中,我们选取的固定延迟时间 $T = 510\text{ps}$,所以两个峰之间的距离为 510ps;由于是高斯型相干项,因此两个峰是关于 $\tau = 0$ 和 $\tau = -T$ 两点对称的。这充分证实了理论的正确性。

我们做了多种样品的 TDFWM-IL 实验,对每种样品都进行了多次测量,各种样品的重复性都非常好,因此每次测得的常数背底和两个峰的强度基本不变。

4 结论

提出用 TDFWM-IL 测量载流子复合时间的理论,对这一理论做了推导和阐述。通

保持实验配置和温度不变条件下,我们得到 PbS 超微粒子的 TDFWM-IL 实验结果如图 3 所示,实线为按(8)和(9)式的拟合曲线,圆点构成的曲线为实验曲线。由(14)式并据图 3 得到 PbS 超微粒子的载流子复合时间为 1.56ns,由(10)和(11)式得到大、小周期光栅衰减时间分别为 1.55ns 和 0.95ns。图中两个峰的强度不同,不是由载流子扩散引起的,这是因为 PbS 超微粒子的尺寸远远小于两个光栅的周期,载流子被束缚在超微粒子里,载流子扩散使大、小周期光栅对 TDFWM-IL 信号的贡献相同,

过在相同实验条件下测得 CdS:Cu 和 PbS 超微粒子 TDFWM-IL 信号强度 $I_s(\tau)$ 曲线的特征和拟合的 τ_c 与光源相干时间吻合证实了该理论的正确性。载流子复合时间可以由 TDFWM-IL 信号的常数背底和两个峰的相对强度得到, 从而克服了信号强度 $I_s(\tau)$ 尾部含 T_1 小拟合误差大的弱点。测得 CdS:Cu 和 PbS 超微粒子的载流子复合时间分别为 0.8ns 和 1.56ns。由于光栅衰减时间不仅与材料有关而且与光栅周期有关。而载流子扩散、能量传递和热运动等对两个光栅的贡献不同, 使得 T'_1 大于 T''_1 , 所以 TDFWM-IL 信号强度 $I_s(\tau)$ 会出现两个不同强度的峰, 不同材料两个峰强度比不同。CdS:Cu 和 PbS 超微粒子的、小周期光栅衰减时间不同分别是由于载流子扩散和热运动引起的。

参 考 文 献

- [1] N. Morita and T. Yajima, Phys. Rev., A, 1984, 30(5): 2525.
- [2] N. Morita, T. Tokiaki and T. Yajima, J. Opt. Soc., B, 1987, 4(8): 1269.
- [3] T. Kobayashi, A. Terasaki, T. Hattori and K. Kurokwa, Appl. Phys., B, 1988, 47(2): 107.
- [4] X. Cheng and T. Kobayshi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990, 182A: 139.
- [5] R. K. Jain and M. B. Klein, Appl. Phys. Lett., 1979, 35(6): 454.

Measurement of Carrier Recombination Time Using Time-Delayed Four-Wave Mixing with Incoherent Light

Zhang Xiqing, Zhao Jialong, Qin Weiping and Huang Shihua

(Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Abstract We present a theory of measuring carrier recombination time using Time-Delayed Four-Wave Mixing with Incoherent Light. The experiments showed the validity of the theory. We obtained the carrier recombination time of PbS ultrafine particles and CdS:Cu. The investigation suggests that the decay time of the large-period grating is longer than that of the small one for PbS ultrafine particles in organosols and CdS:Cu.

PACC: 4265, 4265G, 4280