

抽运-自旋定向-探测技术及其应用

陈聪 梁盼 胡蓉蓉 贾天卿 孙真荣 冯东海

Pump-orientation-probe technique and its applications

Chen Cong Liang Pan Hu Rong-Rong Jia Tian-Qing Sun Zhen-Rong Feng Dong-Hai

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 097201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180244

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180244>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[光抽运太赫兹探测技术研究 ZnSe 的光致载流子动力学特性](#)

Photocarrier dynamics in zinc selenide studied with optical-pump terahertz-probe spectroscopy

物理学报.2016, 65(24): 247201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.247201>

[CdTe 量子点的室温激子自旋弛豫动力学](#)

Exciton spin relaxation dynamics in CdTe quantum dots at room temperature

物理学报.2014, 63(12): 127202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127202>

[掺铁铌酸锂晶体的光电导衰减特性研究](#)

Photo-conductivity decay properties of Fe-doped congruent lithium niobate crystals

物理学报.2013, 62(3): 037201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.037201>

[聚合物材料空间电荷陷阱模型及参数](#)

A space charge trapping model and its parameters in polymeric material

物理学报.2012, 61(1): 017201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.017201>

综述

抽运-自旋定向-探测技术及其应用*

陈聪¹⁾ 梁盼¹⁾ 胡蓉蓉¹⁾ 贾天卿¹⁾ 孙真荣¹⁾ 冯东海^{1)2)†}

1) (华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

2) (山西大学, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2018年1月31日收到; 2018年3月2日收到修改稿)

抽运-自旋定向-探测是最近发展起来的一种新型瞬态测量技术, 该技术在胶体纳米结构电荷分离超快动力学探测中具有独特的优势. 本文在比较传统的两光束载流子抽运-探测以及自旋抽运-探测的基础上, 深入分析了三光束抽运-自旋定向-探测技术的特点、光路配置及其在胶体量子点光致负电荷、正电荷探测中的应用. 最后对三光束抽运-自旋定向-探测技术的更多应用前景作出展望.

关键词: 抽运-探测, 自旋定向, 电荷分离, 超快动力学

PACS: 72.25.Fe, 72.20.Jv, 78.47.D-, 73.43.Fj

DOI: 10.7498/aps.67.20180244

1 引言

在20世纪90年代以来, 日益成熟的飞秒激光技术以其极好的时间分辨特性为人们研究自然界的超快过程提供了强有力的工具^[1], 催生了超快激光光谱学这一新兴领域. 超快光场能够与物质中的电荷、晶格、自旋、轨道角动量等多个自由度相互作用^[1-4], 在一定程度上反映物质的物理状态及其性质. 半导体量子点是半导体物理研究热点之一. 由于电子运动的量子限域效应, 量子点展现出许多不同于宏观大尺寸材料的物理和化学特性. 借助超快激光技术, 可以深入了解材料的光电特性并加以利用, 促进量子点等纳米结构材料在新一代激光器以及各种小型化、超高速光电子器件中的应用. 量子点载流子激发、弛豫、俘获和复合等基本物理过程的超快动力学^[5]研究有助于揭示材料新物理、挖掘材料的新特性与新功能, 并最终推动、实

现材料的高效应用. 另外, 载流子不仅存在电荷属性, 还有自旋内禀特性. 半导体量子点的自旋态有望用于量子信息处理的固态实现^[6], 其中的电子自旋、空穴自旋以及原子核自旋都获得了广泛的关注^[7-9]. 利用自旋自由度, 有望发展出新一代以自旋为信息载体的低功耗、高速度、高集成密度的量子器件^[10,11]. 自旋态的弛豫与退相干过程以及超快相干调控动力学的研究为实现自旋应用提供了必要的基础信息.

抽运-探测是一种具有高时间分辨率、高灵敏度的探测技术, 是半导体载流子和自旋超快动力学研究中的常见测量技术. 而抽运-自旋定向-探测是基于载流子抽运-探测和自旋抽运-探测而发展起来的一种新型瞬态探测技术^[12,13], 该技术的特点在于可以非常方便地探测半导体胶体纳米结构在光场激发下的荷电状态, 比如半导体量子点是电中性、光致负电荷还是正电荷. 电中性指的是量子点光生电子空穴波函数空间重叠, 光致负电荷或者

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2014AA123401)、国家重点研发计划(批准号: 2016YFB0501601)、国家自然科学基金(批准号: 11374099, 11474097, 11727810, 61720106009, 11474096)、上海市科学技术委员会基金(批准号: 16520721200)和高等学校学科创新引智计划(111计划)(批准号: B12024)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dhfeng@phy.ecnu.edu.cn

正电荷实际指的是电子、空穴电荷空间分离的状态. 以半导体胶体量子点为例, 光激发在量子点内核产生电子空穴对, 如果空穴被量子点表面所俘获或者离开量子点进入周围基质, 则意味着量子点内核留下了净的负电荷, 称之为光致负电荷状态; 相反, 如果电子逐离出量子点或者被量子点表面所俘获则称之为光致正电荷状态. 电子空穴电荷分离是胶体纳米结构中的一种普遍现象, 纳米材料的许多应用需要将电子空穴空间分离, 比如光催化^[14]、光伏应用^[15], 这是因为电子空穴空间分离可以减少电子空穴的复合概率从而可以提高光催化、光伏转换效率. 因为减少了电子空穴交换相互作用以及复合等导致自旋弛豫的因素, 电子空穴空间分离也可以延长自旋寿命^[16,17], 从而有利于在量子信息处理中的应用. 但是, 电子空穴分离减少了电子空穴的复合概率, 所以对光显示、照明、激光等方面的应用又有不利的一面. 量子点具有大的比表面积, 而表面、界面存在大量的悬挂键或空位缺陷, 这些未饱和键容易俘获电子或者空穴从而导致电子空穴空间分离. 因此, 研究电子空穴空间电荷分离亦即光致荷电过程对纳米材料的应用具有重要的意义.

以往, 载流子表面俘获导致的电荷分离过程主要是利用时间分辨吸收和瞬态荧光技术进行研究^[18,19], 这些技术监控的是量子点内核的载流子退布居过程. 但不仅载流子表面俘获, 电子空穴辐射和俄歇非辐射复合过程也会导致载流子退布居, 因此对时间分辨吸收和瞬态荧光都有贡献, 导致很难分析载流子表面俘获过程, 在高激光功率密度激发下尤其如此. 另外, 由于量子点空穴能级间隔小, 带边能级可认为是近简并的, 激子吸收峰处空穴态填充效应导致的瞬态吸收率变化不明显^[20,21], 因此单纯的空穴表面俘获过程难以利用时间分辨吸收技术进行探测. 对于正电荷状态, 由于留在量子点内核的是空穴, 同样地, 时间分辨吸收技术难以探测它的存在以及演化动力学. 综上, 基于两光束抽运-探测的时间分辨吸收技术难以进行载流子表面俘获所导致的电荷分离过程的有效探测. 于是, 一种新型的三光束抽运-探测技术, 即抽运-自旋定向-探测技术被提出. 由于抽运-自旋定向-探测技术是建立在载流子抽运-探测以及自旋抽运-探测技术基础之上的, 下面对抽运-探测技术尤其是载流子抽运-探测和自旋抽运-探测分别做

详细介绍.

2 抽运-探测瞬态测量技术

该技术需要两路激光脉冲, 即抽运光脉冲和探测光脉冲, 它们聚焦并共同作用于研究体系的同一位置. 较高强度的抽运光将研究体系激发到非平衡态, 例如将半导体中的电子从价带激发到导带. 非平衡态是一种不稳定的状态, 经过若干时间后, 将回到稳定的平衡状态. 探测光脉冲作用于研究体系后, 其某些物理量(例如反射、透射或者吸收系数)将依赖于研究体系的状态, 通过探测这些物理量的动态演化, 可以反推抽运光辐照后从非平衡态回到平衡态的超快动力学过程.

2.1 载流子抽运-探测

半导体在抽运光作用下, 价带中的电子被激发到导带, 同时在价带中留下空穴. 电子、空穴先分别从较高能量的导带、价带态弛豫到导带底、价带顶, 然后电子空穴对进行辐射或非辐射复合而回到平衡状态. 载流子弛豫与复合动力学通常可通过监控探测光的透射或吸收变化来进行研究. 图1为典型的时间分辨透射/吸收测量装置. 其中两束脉冲激光, 一束为抽运光, 另外一束为探测光, 可来自于同一台激光器, 也可来自于两台不同的激光器,

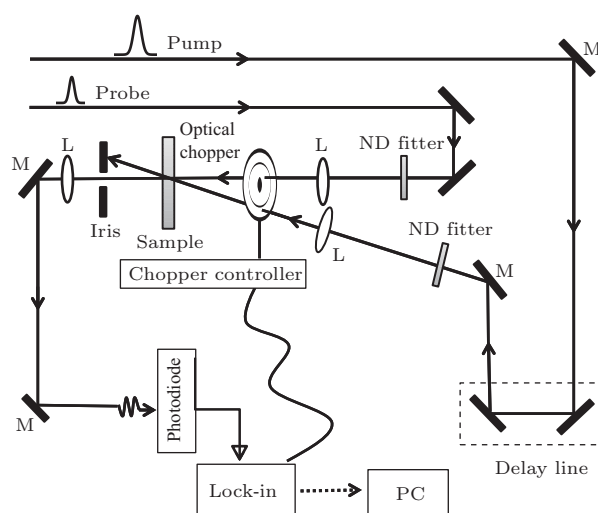


图1 载流子抽运-探测装置 (M为高反镜, ND filter为中性密度滤光片, L为凸透镜, Lock-in为锁相放大器)

Fig. 1. Experimental setup for carrier pump-probe technique. Where M, high reflectivity mirror; ND filter, neutral density filter; L, lens; Lock-in, lock-in amplifier.

可为同一波长(简并抽运-探测), 也可为不同波长(非简并抽运-探测). 抽运光作用于材料后, 需要在不同时间引入探测光来监控状态的变化. 这个时间可以通过抽运、探测光脉冲到达材料的光程差来进行调节, 而光程差可通过光路上的机械延迟装置获得; 抽运光强度通常为探测光强度的10倍以上, 可通过中性密度衰减片来进行调节. 抽运光、探测光聚焦到样品上同一点. 探测光经样品透射后传输到一个光电二极管上. 由于抽运光所引起的探测光透射强度的改变通常非常小, 需要将信号进行调制并利用锁相放大探测将噪声有效地屏蔽. 为了将抽运光散射噪声尽可能地抑制, 可将抽运光、探测光分别调制在频率 f_1 和 f_2 , 锁相放大探测频率为 f_1 和 f_2 的和频或差频. 透射率的改变可用差分透射信号 $\Delta T/T_0 = (T - T_0)/T_0$ 来表示, 其中 T, T_0 分别为有抽运光照、无抽运光照时的透射强度. 根据公式 $\Delta A = -\log(\Delta T/T_0 + 1)$, 时间分辨吸收可从时间分辨透射谱转换获得, 其中 ΔA 为有抽运光照、无抽运光照时的吸光度的改变.

2.2 自旋抽运-探测

当一束圆偏振光激发价带顶电子到导带底时, 由于自旋能级跃迁的偏振选择性, 将建立电子或空穴自旋极化. 如图2所示, 对于中性量子点, σ^+ 圆偏振光只能产生自旋向下的电子和自旋向上的重空穴. 对于带一个单负电荷的量子点, σ^+ 圆偏振光只能激发自旋向上的电子 $|\uparrow\rangle$ 到负三子态 $|\uparrow\downarrow\rangle$,

	Initial		Final	Final spin polarization
(a) Neutral QD	$ 0\rangle$	$\xrightarrow{\sigma^+}$	$ \downarrow\uparrow\rangle$	$ \downarrow\uparrow\rangle$
(b) Singly negatively charged QD	$ \uparrow\rangle$	$\xrightarrow{\sigma^+}$	$ \uparrow\downarrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$
	$ \downarrow\rangle$	\times	Forbidden	
(c) Singly positively charged QD	$ \downarrow\rangle$	$\xrightarrow{\sigma^+}$	$ \downarrow\uparrow\rangle$	$ \downarrow\uparrow\rangle$
	$ \uparrow\rangle$	\times	Forbidden	

图2 量子点自旋极化建立示意图 ($\uparrow\downarrow$ 分别表示电子自旋向上和向下, $\uparrow\downarrow$ 分别表示空穴自旋向上和向下) (a) 中性量子点; (b) 带单个负电荷的量子点; (c) 带单个正电荷的量子点

Fig. 2. Schematic diagram of spin optical orientation in quantum dots: (a) Neutral dot; (b) singly negatively charged dot; (c) singly positively charged dot. Where $\uparrow\downarrow$ represent spin-up and spin-down electron, respectively; $\uparrow\downarrow$ represent spin-up and spin-down hole, respectively.

自旋向下的电子 $|\downarrow\rangle$ 不被激发. 负三子态向上和向下的电子自旋相互抵消, 不产生电子自旋. 因此, 在 σ^+ 圆偏振光作用下, 自旋向下的电子多于自旋向上的电子. 对于带一个单正电荷的量子点, σ^+ 圆偏振光只能激发自旋向下的空穴 $|\downarrow\rangle$ 到正三子态 $|\downarrow\uparrow\rangle$, 自旋向上的空穴 $|\uparrow\rangle$ 不被激发. 正三子态 $|\downarrow\uparrow\rangle$ 由于空穴自旋向上和向下相互抵消, 剩下自旋向下的电子自旋. 因此, 不管是中性量子点, 还是带单负电荷或单正电荷的量子点, σ^+ 圆偏振光带边最低能级激发都将产生电子自旋向下极化. 同样的道理, σ^- 圆偏振光带边最低能级激发将产生电子自旋向上极化. 另外, 圆偏振光也会建立空穴自旋极化, 但由于强的自旋轨道相互作用, 空穴自旋一般寿命较短而观测不到, 在室温条件下尤其如此. 因此本文不讨论空穴自旋的极化和探测.

抽运-探测法拉第/克尔旋转测量是常见的自旋动力学探测技术^[7,22-27], 分别监控探测光透射/反射方向上的偏振变化. 图3为典型的时间分辨法拉第旋转测量装置. 抽运光为圆偏振光, 探测光为线偏振光. 抽运光经过一个电光调制器(EOM)后获得垂直偏振和水平偏振的周期切换, 再经过四分之一波片后则获得 σ^+ 和 σ^- 圆偏振光之间的连续更替. σ^+ 和 σ^- 圆偏振光之间连续切换有助于减少原子核自旋的影响以及扣除非自旋本底信号^[13]. 抽运光也可通过光弹调制器实现偏振

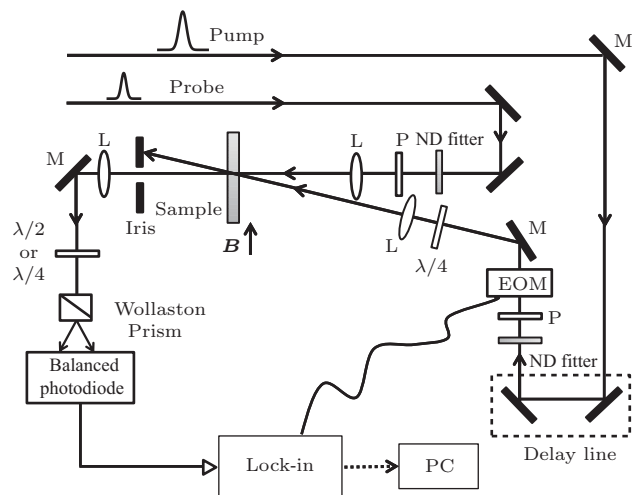


图3 自旋抽运-探测装置 (M为高反镜, P为偏振片, ND filter为中性密度滤光片, $\lambda/2$ 为半波片, $\lambda/4$ 为四分之一波片, L为凸透镜, EOM为电光调制器, lock-in为锁相放大器)

Fig. 3. Experimental setup for spin pump-probe technique (M, high reflectivity mirror; P, polarizer; ND filter, neutral density filter; $\lambda/2$, half wave plate; $\lambda/4$, quarter wave plate; L, lens; EOM, electro-optic modulator; Lock-in, lock-in amplifier).

调制或者利用光斩波器实现强度调制. 当圆偏振光在研究体系建立起自旋极化后, 线偏振探测光的两个分量 σ^+ 和 σ^- 圆偏振光经过样品的折射率将不同, 从而导致透射后的光偏振面发生一定角度的偏转. 由于偏振的改变量一般都非常小, 通常通过一个光平衡桥再连接到锁相放大器来进行探测. 光平衡桥由一个半波片、沃拉斯顿偏振棱镜、平衡探测器组成. 测量时, 挡住样品前的抽运光, 旋转格兰棱镜前的半波片使经棱镜分出的两路光强度相等, 这时由锁相放大器探测的两路光强差分信号为零; 放开抽运光后, 由于圆偏振抽运光在样品中建立起自旋偏振态, 将使线偏振探测光偏振方向发生一定的旋转, 此时格兰棱镜分出的两路光强差分信号将不为零, 此微弱信号进入锁相放大器探测并研究其随抽运-探测延迟时间的变化即反映了所需的自旋动力学信息. 光平衡桥中也可利用四分之一波片代替半波片, 被称为时间分辨椭偏探测 [28,29], 这是因为当圆偏振光在研究体系建立起自旋极化后, 线偏振探测光的两个分量 σ^+ 和 σ^- 圆偏振光经过样品的吸收率会不同, 从而导致透射后的线偏振光变成部分的椭圆偏光. σ^+ 抽运光通常导致 σ^+ 探测光的吸收小于 σ^- 探测光, 基于同一原理的另外一种自旋探测方法是圆偏振光抽运-探测光谱 [30,31]. 当然, 也可以在探测光的反射方向上监控偏振的改变,

对应的技术称为时间分辨克尔旋转或椭圆偏测量. 自旋的研究通常需要外加磁场, 当磁场方向与抽运光方向垂直时, 自旋将绕着磁场做拉莫尔进动, 研究的是横向自旋动力学或退相干动力学, 通过进动周期可获得电子或空穴自旋 g 因子; 当磁场方向与抽运光方向平行时, 研究的则是纵向自旋动力学.

3 抽运-自旋定向-探测技术

3.1 实验原理与装置

抽运-自旋定向-探测实际上结合了载流子抽运-探测以及自旋抽运-探测的技术特点, 该技术需要利用三光束光路配置, 如图 4 所示. 其中线偏振抽运光在量子点内核激发电子空穴对, 即为载流子抽运; 圆偏振自旋定向光建立电子自旋极化态, 即为自旋抽运. 线偏振探测光探测电子自旋演化动力学. 抽运和自旋定向脉冲延迟时间 ΔT 、自旋定向和探测脉冲之间的延迟时间 Δt 分别由两个机械延迟线独立控制, 只需对自旋定向光进行偏振调制. 自旋信号探测部分和图 3 一致. 当抽运光带边激发产生电子空穴对后, 刚开始量子点内核电子空穴波函数空间重叠, 此时为电中性状态. 如图 2 所示, σ^+ 自旋定向光将在中性量子点产生 $|\downarrow\uparrow\rangle$ 的激子自旋极化态. 由于电子空穴交换相互作用, $|\downarrow\uparrow\rangle$ 自旋

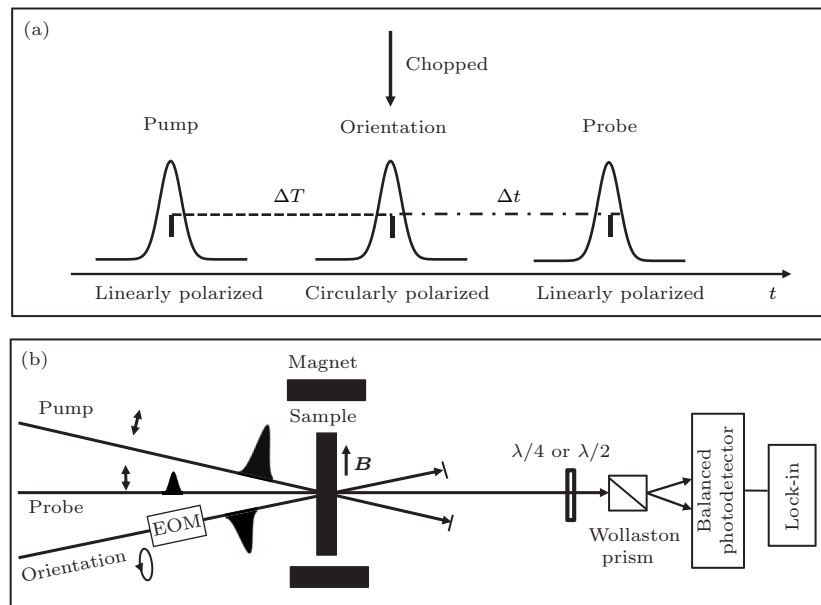


图 4 抽运-自旋极化-探测装置 (a) 脉冲时序示意图; (b) 激光配置和探测系统

Fig. 4. Experimental setup for pump-orientation-probe measurements: (a) Pulse sequences; (b) scheme for laser and detection system.

寿命很短, 在室温下通常只有亚皮秒量级^[32,33]. 由于载流子表面俘获导致电子空穴空间分离, 量子点内核将带净的负电荷或者正电荷. 如果带负电荷, σ^+ 自旋定向光将产生 $|\downarrow\rangle$ 的极化电子, 这里没有电子空穴交换相互作用, 将极大地延长电子自旋寿命, 在室温下可长达纳秒量级; 同样地, 如果带正电荷, σ^+ 自旋定向光将产生 $|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$ 的正三子自旋极化态, 由于空穴自旋向上和自旋向下相互抵消, 正三子态的自旋取决于电子自旋状态, 且同样没有电子空穴交换相互作用从而具有长达纳秒量级的电子自旋寿命. 如果在皮秒到纳秒量级的时间窗口进行观测, 只能观测到负电荷或者正电荷状态下的自旋信号, 而电中性时对应的自旋信号由于衰减太快而变为零. $|\downarrow\rangle$ 和 $|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$ 由于具有不同的电子波函数, 将具有不同的 g 因子. 因此, 当量子点由起始的电中性变为带负电或者正电荷时, 自旋动力学将获得相应的改变. 从自旋动力学的演化可以反推电荷状态的变化.

3.2 应用实例

图 5 展示的是 CdS 胶体量子点抽运-自旋定向-探测典型的实验结果^[12], 其中抽运光、自旋定向光、探测光皆处于带边激发波长. 图 5(a) 表示不同抽运-自旋定向脉冲延迟时间 ΔT 的时间分辨法拉第旋转信号. 在抽运脉冲辐照的同时引入自旋定向脉冲, 即 $\Delta T = 0$ 时, 自旋信号非常弱, 其强度与无抽运光照的情况相当. 当 ΔT 延迟时间从零增加到 300 ps 时, 自旋振幅也随之增加, 但拉莫尔进动的频率和相位并没有改变. 增长的自旋信号不可能来自于空间重叠的电子空穴对(电中性激子), 因为 $\Delta T = 0$ 时激子数目最多而自旋信号最弱, 且等于 $\Delta T = \infty$ 时(相当于关闭抽运光)时的自旋信号. 说明当前条件下自旋信号与电中性激子的数目无关. 事实上, 电中性激子由于电子空穴交换相互作用, 其自旋寿命在室温下非常短, 仅有亚皮秒量级, 所以在图 5(a) 中的时间窗口观测不到电中性激子相关的自旋信号, 亦即跟空间重叠的电子空穴对无关, 其只能来自于电子空穴空间分离状态. 无抽运光照或者抽运-自旋定向脉冲延迟时间 $\Delta T = 0$ 时, 由于材料生长的原因, 量子点可能驻留少量的电子, 所以有比较弱的电子自旋信号. 当抽运光照量子点后, 光生电子或者空穴被量子点表面俘获, 量子点内核所带净的正电荷或者负电荷越来越多,

导致产生的自旋信号也越来越强. 自旋振幅随着延迟时间的变化直接反映了电子空穴空间分离动力学, 亦即电子或者空穴被表面俘获的动力学过程. 图 5(b) 描述了自旋相干振幅与抽运-自旋定向脉冲延迟时间的依赖关系. 曲线中的三个阶段分别代表了三光束不同的脉冲时序. 对于第一阶段, 抽运脉冲在自旋定向光与探测光之后被引入, 当激光重复频率比较小时(如图 5 中的 1 kHz), 抽运光对于探测的信号没有任何影响, 这同图 5(a) 中无抽运光的情形一致. 第二阶段, 抽运脉冲在自旋定向光之后、探测光之前引入, 这个过程对应抽运光将自旋

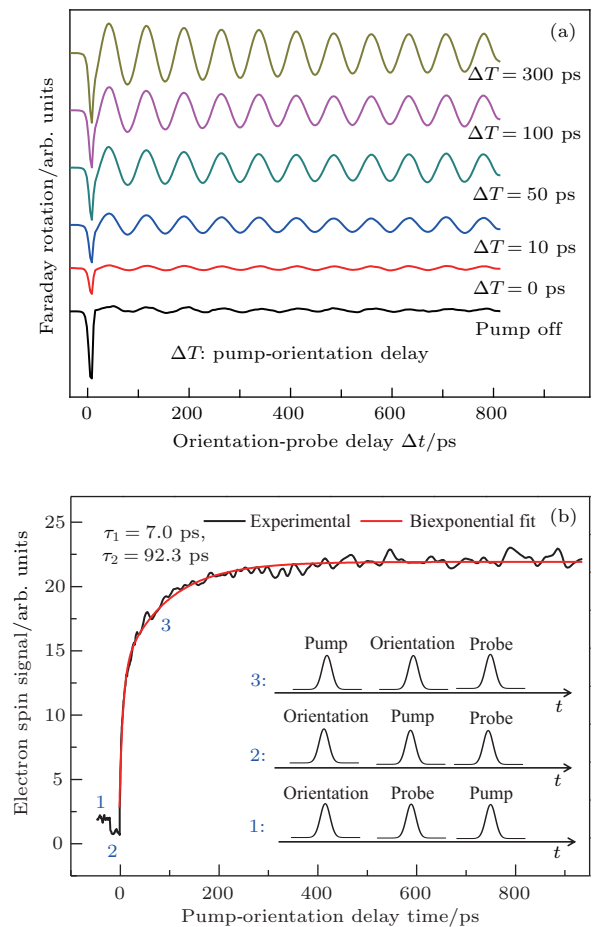


图 5 CdS 胶体量子点抽运-自旋定向-探测实验结果(激光重复频率为 1 kHz. 本图摘自于文献^[12], 并经过修改) (a) 不同抽运-自旋定向脉冲延迟时间下的时间分辨法拉第旋转信号; (b) 电子自旋信号随抽运-自旋定向脉冲延迟时间的依赖

Fig. 5. Measurement results by pump-orientation-probe technique in CdS colloidal quantum dots: (a) Time-resolved Faraday rotation signals for different pump-orientation pulse delays; (b) electron spin signal as a function of pump-orientation pulse delays. Laser repetition rate is 1 kHz. Fig. 5. is adapted from Ref. ^[12].

定向的电子再激发到负三子态上. 由于负三子态中电子自旋向上与自旋向下相互抵消, 故没有电子自旋信号, 亦即这个过程将导致电子自旋信号减弱 [34]. 第三阶段, 抽运脉冲在自旋定向和探测脉冲之前, 亦即抽运-自旋定向-探测测量, 反映的是电子空穴分离动力学亦即光致荷电的演化动力学. 图 5 (b) 表明这里有两个过程, 即亚 10 ps 快过程和亚 100 ps 的慢过程.

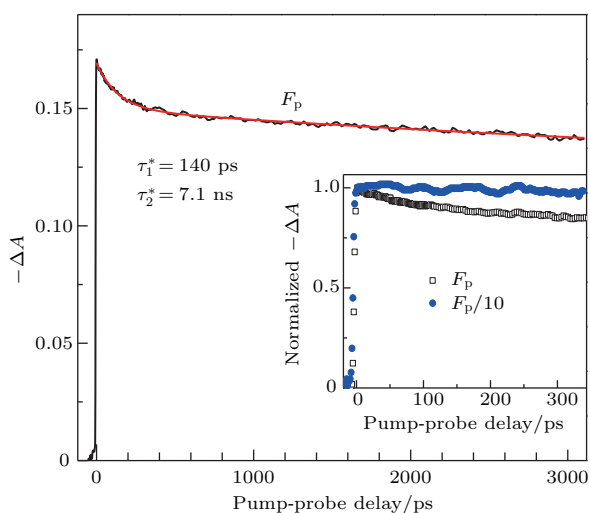


图 6 CdS 量子点时间分辨吸收谱 (抽运-探测波长皆位于第一激子吸收峰处; 内插图为两个不同抽运功率下的时间分辨吸收) [13]

Fig. 6. Time-resolved absorption spectrum of CdS quantum dots. Pump and probe wavelengths are set at the first exciton absorption peak. Inset: time-resolved absorption under two different pump laser fluences. Figure is adapted from Ref. [13].

图 5 (b) 所示的电荷分离过程既可能来自电子被量子点表面俘获, 也可能来自于空穴俘获. 为了确认其起源, 可进行时间分辨吸收谱测量并比较. 图 6 展示的是当抽运-探测波长位于第一激子吸收峰值处的时间分辨吸收结果, 其反映的仅仅是电子的退布居动力学 [20,21]. 从图 6 可看出, 电子的退布居时间常数分别为 140 ps 和 7.1 ns. 140 ps 来自于多激子的俄歇非辐射复合过程, 当抽运光功率较低时, 俄歇过程将消失. 图 6 说明电子的俘获过程不在亚 10 ps 或亚 100 ps 量级. 因此, 图 5 自旋信号的演化反映空穴被量子点表面所俘获的超快过程, 亦即光致负电荷的形成过程. 图 7 表明空穴俘获时间并不受抽运激光功率的影响. 增强激光功率, 自旋信号增强的幅度变大, 但空穴俘获时间常数并没有改变. 这也是抽运-自旋定向-探测技术的优势之一, 说明抽运光增强导致的俄歇非辐射复合

不影响信号的测量. 而俄歇非辐射复合对传统的基于两光束抽运-探测技术的时间分辨吸收测量有重要的影响 [35].

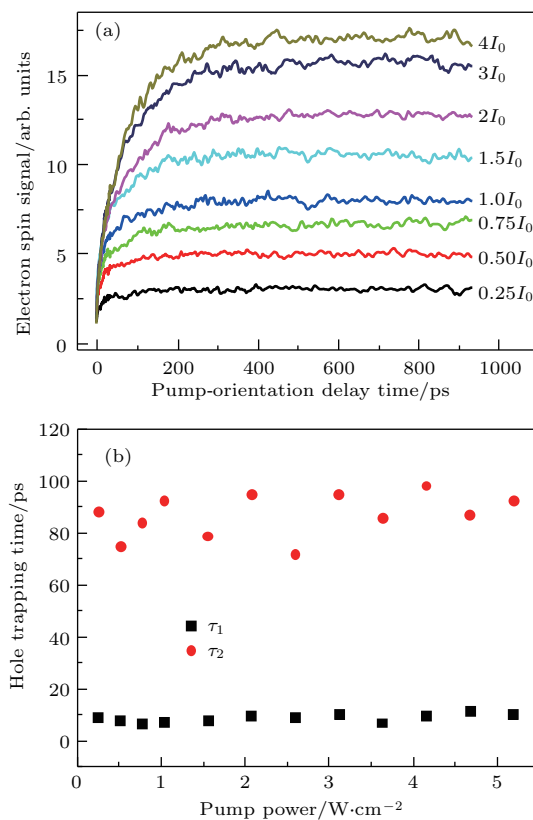


图 7 (a) 不同抽运功率下的抽运-自旋定向-探测测量结果; (b) 不同抽运光功率下的空穴俘获时间常数 [12]

Fig. 7. (a) Pump-orientation-probe measurements under different pump power; (b) pump power dependence of hole surface trapping time constants [12].

抽运-自旋定向-探测不仅可以探测空穴表面俘获所导致的光致负电荷过程, 同样也可以探测电子表面俘获所导致的光致正电荷过程 [13]. 如图 8 (a) 所示, 当抽运光脉冲分别在自旋定向和探测脉冲之后时, 虽然对前面的探测脉冲没有影响, 但如果激光重复频率足够高时, 抽运脉冲可能对后续探测光脉冲产生影响. 例如, 当重复频率为 30 kHz 时, $\Delta T = -5$ ns (对于下一脉冲, 亦即 $\Delta T = 33.328$ μ s), 可看到一个有别于负电荷自旋进频率的第二个频率的产生, 见图 8 (b) 内插图, 这个态即为光致正电荷状态. 在这个状态下, 由于在量子点内核剩下的是空穴, 故其对时间分辨吸收测量不敏感, 如图 8 (c) 所示. 与之相区别, 当 $\Delta T = 1$ ns 时有很强的瞬态吸收信号, 因为这时对应电子驻留在量子点内核. 改变激光重复频率, 可

以探测光致正荷电信号的演化动力学, 如图8(d)所示, 室温下其寿命可长达100 μs 量级. 长寿命光致正荷电信号的探测对于荧光闪烁现象的产生机

制有重要的意义, 但由于空穴对时间分辨吸收测量不敏感, 传统的探测技术很难对其进行深入的研究.

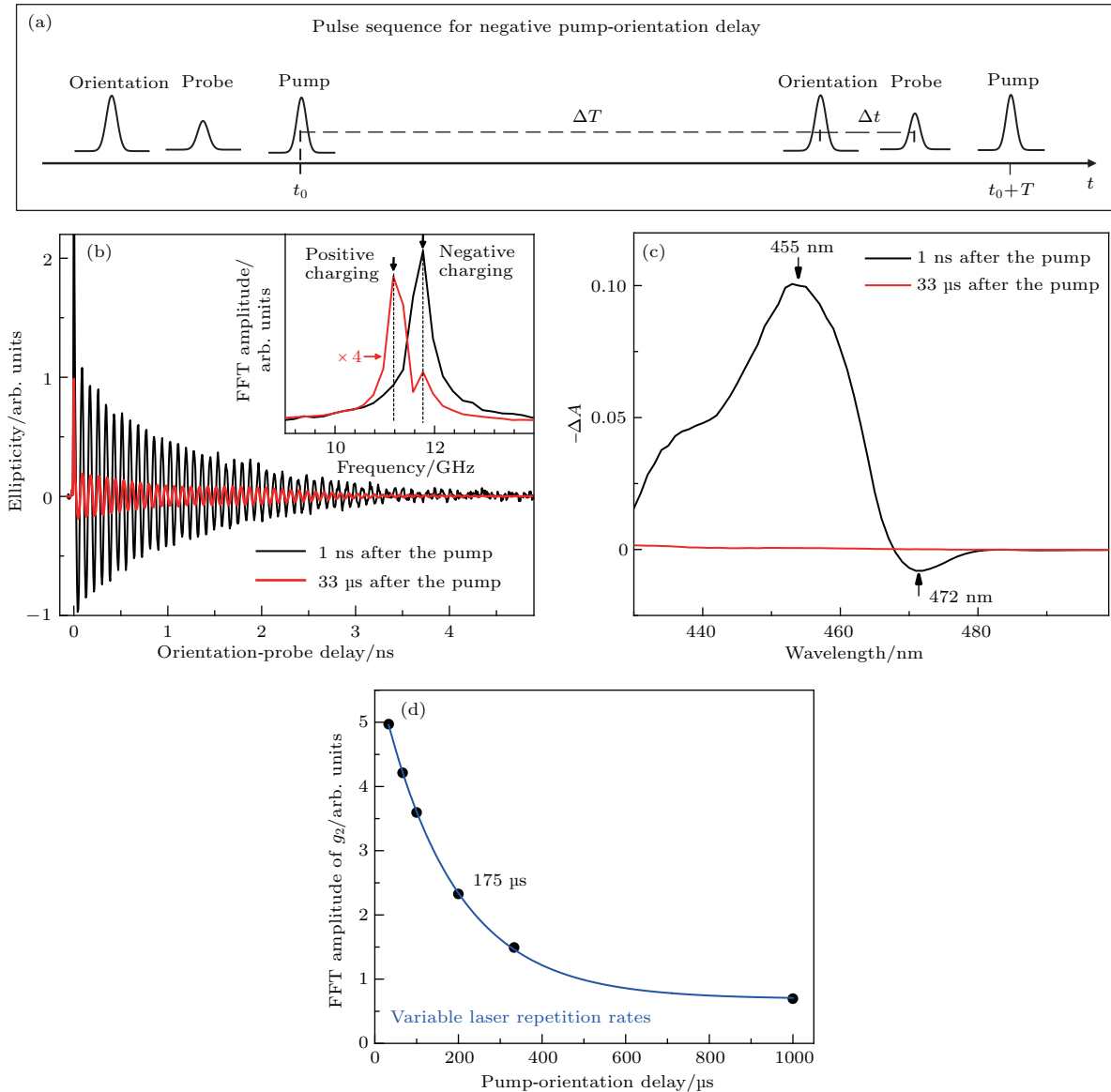


图8 (a) 抽运-自旋定向负延迟的脉冲序列; (b) 抽运光照1 ns和33 μs 后的自旋信号; (c) 抽运光照1 ns和33 μs 后时间分辨吸收信号; (d) 正荷电信号随抽运-自旋定向脉冲之间延迟时间的依赖; 本图摘自文献[13], 并经过修改
 Fig. 8. (a) Pulse sequences with negative delays for pump-orientation-probe measurements; (b) spin signals at 1 ns and 33 μs after the pump irradiation; (c) time-resolved absorption signals at 1 ns and 33 μs after the pump irradiation; (d) positive photocharging signal as a function of pump-orientation pulse delays [13].

4 结语与展望

抽运-自旋定向-探测技术在半导体电子空穴电荷分离超快动力学探测中具有独特的优势, 该技术基于的原理是电子空穴空间重叠和空间分离具有显著不同的自旋动力学. 与传统的两光束载流子

抽运-探测技术相比, 抽运-自旋定向-探测可以直接分辨电荷分离超快过程, 且不受较大抽运功率时俄歇复合过程的影响. 该技术不仅易于探测光致负荷电过程, 也可以探测光致正荷电过程. 已有研究表明, 光致正荷电与胶体纳米体系中荧光闪烁中的暗态密切相关 [36-38]. 暗态状态下, 荧光非常微弱或者不发光, 所以光致正荷电的形成及其演化动力

学难以利用瞬态荧光技术进行研究. 另外, 光致正电荷对应着纳米体系内部驻留的是空穴, 而空穴对基于两光束抽运-探测的时间分辨吸收测量同样不敏感.

本文列举了电子或空穴被量子点表面俘获导致的电荷分离动力学的探测. 原理上, 二型异质结导致电荷空间分离过程也可以利用抽运-自旋定向-探测技术进行研究. 从材料角度看, 不仅半导体量子点, 其他各种半导体纳米结构如量子阱或量子线, 只要存在电荷分离过程, 也同样适用于抽运-自旋定向-探测技术. 但由于该技术监控的是自旋信号, 必须保证研究体系有足够强的自旋信号, 且最好有足够长的自旋相干时间从而方便自旋 g 因子的分析. 但有些体系在室温下自旋相干寿命较短, 从而需要在低温条件下才能进行研究. 我们的初步研究表明, 不仅 CdS 胶体量子点, CdSe 胶体量子点和纳米薄片在室温和低温下也都能很好地利用抽运-自旋定向-探测技术进行超快电荷分离的研究.

参考文献

- [1] Demtröder W 2008 *Laser Spectroscopy* (3rd Ed.) (Berlin: Springer) pp609–677
- [2] Feng D H, Pan X Q, Li X, Jia T Q, Sun Z R 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 093513
- [3] Liang P, Hu R R, Chen C, Belykh V V, Jia T Q, Sun Z R, Feng D H, Yakovlev D R, Bayer M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 222405
- [4] Li X, Feng D H, He H Y, Jia T Q, Shan L F, Sun Z R, Xu Z Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 197801 (in Chinese) [李霞, 冯东海, 何红燕, 贾天卿, 单璐繁, 孙真荣, 徐至展 2012 物理学报 **61** 197801]
- [5] Wheeler D A, Zhang J Z 2013 *Adv. Mater.* **25** 2878
- [6] Loss D, DiVincenzo D P 1998 *Phys. Rev. A* **57** 120
- [7] Yakovlev D R, Bayer M (edited by Dyakonov M I) 2008 *Spin Physics in Semiconductors* (Berlin: Springer-Verlag) pp135–177
- [8] Feng D H, Akimov I A, Henneberger F 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 036604
- [9] Akimov I A, Feng D H, Henneberger F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 056602
- [10] Žutić I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [11] Xia J B, Ge W K, Chang K 2008 *Semiconductor Spintronics* (Beijing: Science Press) pp1–9 (in Chinese) [夏建白, 葛惟昆, 常凯 2008 半导体自旋电子学 (北京: 科学出版社) 第1—9页]
- [12] Li X, Feng D H, Tong H F, Jia T Q, Deng L, Sun Z R, Xu Z Z 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 4310
- [13] Feng D H, Yakovlev D R, Pavlov V V, Rodina A V, Shornikova E V, Mund J, Bayer M 2017 *Nano Lett.* **17** 2844
- [14] Wu K F, Zhu H M, Liu Z, Rodriguez-Crdoba W, Lian T Q 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 10337
- [15] Kanai Y, Wu Z G, Grossman J C 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 1053
- [16] He J, Lo S S, Kim J, Scholes G D 2008 *Nano Lett.* **8** 4007
- [17] He J, Zhong H Z, Scholes G D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 046601
- [18] Jones M, Lo S S, Scholes G D 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106** 3011
- [19] Knowles K E, McArthur E A, Weiss E A 2011 *ACS Nano* **5** 2026
- [20] Klimov V I, McBranch D W, Leatherdale C A, Bawendi M G 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13740
- [21] Kambhampati P 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 22089
- [22] Crooker S A, Awschalom D D, Baumberg J J, Flack F, Samarth N 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7574
- [23] Feng D H, Li X, Jia T Q, Pan X Q, Sun Z R, Xu Z Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 122406
- [24] Tong H F, Feng D H, Li X, Deng L, Leng Y X, Jia T Q, Sun Z R 2013 *Materials* **6** 4523
- [25] Li X, Feng D H, Pan X Q, Jia T Q, Shan L F, Deng L, Sun Z R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 207202 (in Chinese) [李霞, 冯东海, 潘贤群, 贾天卿, 单璐繁, 邓莉, 孙真荣 2012 物理学报 **61** 207202]
- [26] Zhu C R, Zhang K, Glazov M, Urbaszek B, Amand T, Ji Z W, Liu B L, Marie X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 161302
- [27] Pan Q F, Zhang Z Y, Wang H Z, Lin X, Jin Z M, Cheng Z X, Ma G H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 127802 (in Chinese) [潘群峰, 张泽宇, 王会真, 林贤, 金钻明, 程振祥, 马国宏 2016 物理学报 **65** 127802]
- [28] Glazov M M, Yugova I A, Spatzek S, Schwan A, Varwig S, Yakovlev D R, Reuter D, Wieck A D, Bayer M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155325
- [29] Yugova I A, Glazov M M, Ivchenko E L, Efros A L 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104436
- [30] Fang S Y, Lu H M, Lai T S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 157201 (in Chinese) [方少寅, 陆海铭, 赖天树 2015 物理学报 **64** 157201]
- [31] Teng L H, Mou L J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 046802 (in Chinese) [滕利华, 牟丽君 2017 物理学报 **66** 046802]
- [32] Huxter V M, Kovalevskij V, Scholes G D 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 20060
- [33] Scholes G D, Kim J, Wong C Y 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195325
- [34] Feng D H, Shan L F, Jia T Q, Pan X Q, Tong H F, Deng L, Sun Z R, Xu Z Z 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 062408
- [35] Klimov V I, Mikhailovsky A A, McBranch D W, Leatherdale C A, Bawendi M G 2000 *Science* **287** 1011
- [36] Nirmal M, Dabbousi B O, Bawendi M G, Macklin J J, Trautman J K, Harris T D, Brus L E 1996 *Nature* **383** 802
- [37] Efros A L, Nesbitt D J 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 661
- [38] Park Y S, Bae W K, Pietryga J M, Klimov V I 2014 *ACS Nano* **8** 7288

REVIEW

Pump-orientation-probe technique and its applications*

Chen Cong¹⁾ Liang Pan¹⁾ Hu Rong-Rong¹⁾ Jia Tian-Qing¹⁾
Sun Zhen-Rong¹⁾ Feng Dong-Hai^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 31 January 2018; revised manuscript received 2 March 2018)

Abstract

The pump-orientation-probe technique is a recently-developed novel transient measurement technique, which has unique advantages in probing the ultrafast dynamics of charge separation in colloidal nanostructures. In this technique, the linearly-polarized pump pulse is applied to generating electron-hole pairs, and the circularly-polarized spin-orientation pulse is used to establish the electron spin polarization, whose dynamics is detected by monitoring the polarization change of the linearly-polarized probe pulse. Initially, the wavefunctions of the electron-hole pairs are spatially overlapped, and the lifetime of the electron spin is short because of the strong electron-hole exchange interaction. If the electrons or the holes are trapped by the surfaces of the colloidal nanostructures, the spatial separations between the electrons and the holes weaken the exchange effect, and thus the lifetime of the electron spin is largely lengthened. The evolutions of electrons and holes from their spatial overlap to separation can be revealed by monitoring the change of the electron spin dynamics. Based on the introduction of the conventional two-beam carrier pump-probe and spin pump-probe techniques, the features and optical layout of three-beam pump-orientation-probe technique are described in depth. The application to probing negative or positive photocharging in CdS colloidal quantum dots is taken for example and discussed in depth. Compared with the conventional time-resolved absorption or time-resolved fluorescence spectroscopy, the pump-orientation-probe technique can detect the dynamics of trapping electrons or holes and distinguish the type of charging state easily and directly, which has particular advantages under the high-power excitation condition. Further outlook of the three-beam pump-orientation-probe technique is also presented finally.

Keywords: pump-probe, spin orientation, charge separation, ultrafast dynamics

PACS: 72.25.Fe, 72.20.Jv, 78.47.D-, 73.43.Fj

DOI: 10.7498/aps.67.20180244

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2014AA123401), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0501601), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374099, 11474097, 11727810, 61720106009, 11474096), the Shanghai Municipal Science and Technology Commission, China (Grant No. 16520721200), and the 111 Project, China (Grant No. B12024).

† Corresponding author. E-mail: dhfeng@phy.ecnu.edu.cn