

用非相干光时间延迟四波混频测量 二极扩散系数

张希清 赵家龙 秦伟平 窦凯 黄世华

中国科学院长春物理研究所, 长春 130021

1992年3月24日收到

报道了用非相干光时间延迟四波混频测量二极扩散系数的理论计算, 测得 CdS:Cu 的二极扩散系数为 $0.3\text{cm}^2/\text{s}$, 并与 PbS 超微粒子的测量结果进行了比较。

PACC: 4265; 4280; 4265G

一、引言

近年来,超短脉冲技术发展得非常迅速,这种技术已经应用于研究布居弛豫时间、失相时间等超快速弛豫过程,它提高了时间分辨率,有助于了解凝聚态物质弛豫过程。但是,这种时域方法需要昂贵的超短脉冲激光系统,且其测量精度受激发的激光脉冲宽度限制,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],利用宽带激光作光源的非相干光四波混频效应可直接探测物质中的超快速弛豫过程。由于非相干光很容易产生,所以瞬态非相干光在超快速现象方面引起了普遍的关注和兴趣。在这项工作中,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。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。本文将介绍 TDFWM-IL 一种新的应用,即测量二极扩散系数;解释了引起 PbS 超微粒子的 $I(\tau)\tau = -T$ 峰的强度小于 $\tau = 0$ 峰的强度的原因。

二、理论

光生载流子密度 N 在一般情况下是位置 r 和时间 t 的函数,它由光强 $I(r,t)$ 扩散和复合衰减决定,对光薄样品 ($l \ll 1/\alpha$, 这里 l 是样品厚度, α 是吸收系数)。假定光强仅在横向 x 方向变化, N 由一维扩散方程给出^[5]

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = \frac{\eta \alpha I(x,t)}{T_r} - \frac{N(x,t)}{T_r} + D_s \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

其中 T_r 为电子空穴复合时间, η 为吸收光子产生电子-空穴对的量子效率。空间相干光场 $I(x,t)$ 是 x 周期为 Λ 的正弦函数,假定 N 的空间变化也是具有同样周期的正弦函数,

在载流子峰值位置附近载流子密度的时间关系给出

$$\frac{dN(t)}{dt} = \frac{\eta\alpha I(t)}{t\omega} - \frac{N(t)}{T_1}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_r} + \frac{1}{T_d}, \quad (3)$$

其中 T_1 为载流子总寿命, $T_d = \Lambda^2/4\pi^2 D\alpha$ 为二极扩散衰减时间. 由(3)式可以看出: 载流子扩散使较小周期光栅的布居弛豫时间较小. 同理能量传递和热运动也使小周期光栅的布居弛豫时间比大周期光栅的布居弛豫时间小^[6-8].

假定共振非线性材料是二能级系统构成, 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 为来自同一光源的非相干光时, 这个光场具有如下形式:

$$\begin{aligned} E(r,t) &= E_1(r,t) + E_2(r,t) + E_3(r,t) \\ &= \tilde{E}_1(t) \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \tilde{E}_2(t) \exp\{i[\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega(t + \tau)]\} \\ &\quad + \tilde{E}_3(t) \exp\{i[\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} - \omega(t - T)]\} \\ &= \varepsilon_1 R(t) \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \varepsilon_2 R(t + \tau) \exp\{i[\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} \\ &\quad - \omega(t + \tau)]\} + \tilde{E}_3(t) \exp\{i[\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} - \omega(t - T)]\}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 R 为高斯随机复振幅, ε 为随 t 变化很小的复振幅. $-\tau$ 为探测光束 I_2 相对前向抽运光束 I_1 的延迟时间, T 为后向抽运光束 I_3 相对前向抽运光束的延迟时间.

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^[9]

$$\begin{aligned} P_i^{(3)} &\propto \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega) g(\Delta\omega) \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \exp[-(t_3 - t_2)/T_1] \exp[-(t - t_3 - t_2 - t_1)/T_2] \\ &\quad \times \{[\tilde{E}_3(t_3 - T)\tilde{E}_1(t_2)\tilde{E}_2^*(t_1 + \tau) + \tilde{E}_1(t_3)\tilde{E}_3(t_2 - T)\tilde{E}_2^*(t_1 + \tau)] \\ &\quad \times \exp[-i\Delta\omega(t - t_3 - t_2 - t_1)] + [\tilde{E}_3(t_3 - T)\tilde{E}_2^*(t_2 + \tau)\tilde{E}_1(t_1) \\ &\quad + \tilde{E}_1(t_3)\tilde{E}_2^*(t_2 + \tau)\tilde{E}_3(t_1 - T)] \exp[-i\Delta\omega(t - t_3 + t_2 - t_1)]\}, \end{aligned} \quad (5)$$

其中 g 为两能级系统跃迁分布函数, $\Delta\omega$ 为二能级系统跃迁频率与激光频率之差, T_1 为布居弛豫时间, T_2 是失相时间. 当 $T_2 \ll T_1$, τ_c (激光相干时间) 时, (5)式化简为^[2]

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

按照激光感应运动光栅理论, (6)式中的第一项表示光束 I_1 和 I_2 在介质中感生出实时空间光栅对光束 I_3 的衍射, 第二项表示光束 I_2 和 I_3 在介质中感生出实时空间光栅对光束 I_1 的衍射, 四波混频信号是这两部分的相干迭加. 当 $T_2, \tau_c \ll T$ 时, (6)式中的第一项对应于 $\tau = 0$ 附近的峰, 第二项对应于 $\tau = -T$ 附近的峰, 这时(6)式写为

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(\tau) &\propto \int_{-\infty}^t dt' \exp[-(t - t')/T_1'] [\tilde{E}_3(t - T)\tilde{E}_2^*(t' + \tau)\tilde{E}_1(t')] \\ &\quad + \int_{-\infty}^t dt' \exp[-(t - t')/T_1''] [\tilde{E}_1(t)\tilde{E}_2^*(t' + \tau)\tilde{E}_3(t' - T)], \end{aligned} \quad (7)$$

其中 T_1', T_1'' 分别为两个光栅的布居弛豫时间.

由于四波混频是三阶非线性效应, 所以信号强度正比于 $P^{(3)}$ 绝对值平方的统计平均值, 由(7)式得

$$\begin{aligned}
 I_s \propto \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 \left\{ \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' \exp[-(2t - t' - t'')/T_1] \right. \\
 \times \langle R(t - T) R^*(t' + \tau) R(t') R^*(t - T) R(t'' + \tau) R^*(t'') \rangle \\
 + \int_{-\infty}^t dt' \exp[-(t - t')/T_1'] \int_{-\infty}^t dt'' \exp[-(t - t'')/T_1''] \\
 \times \langle R(t - T) R^*(t' + \tau) R(t') R^*(t) R(t'' + \tau) R^*(t' - T) \rangle \\
 + \int_{-\infty}^t dt' \exp[-(t - t')/T_1''] \int_{-\infty}^t dt'' \exp[-(t - t'')/T_1'] \\
 \times \langle R^*(t - T) R(t'' + \tau) R^*(t'') R(t) R^*(t' + \tau) R(t' - T) \rangle \\
 + \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' \exp[-(2t - t' - t'')/T_1''] \\
 \times \langle R(t) R^*(t' + \tau) R(t' - T) R^*(t) R(t'' + \tau) R^*(t' - T) \rangle \left. \right\}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

对于非相干光, (8)式中出现的六阶相干函数可以用二阶相干函数表示^[9]. 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, (8)式化简为

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

当 $|T|, |\tau|, T_1', T_1'' \gg \tau_c$ 时, 令 $Z = \tau + T$, (8)式化简为

$$I_s(z) \propto 1 + \frac{2\sqrt{2} T_1'^2}{\sqrt{\pi} (T_1' + T_1'') \tau_c} \exp[-(2\tau^2/\tau_c^2)]. \quad (10)$$

令 $I_0 = I_s(\infty)$, $I_1' = I_s(\tau = 0) = I_0$, $I_1'' = I_s(z = 0) = I_0$, 由(9), (10)式得

$$\frac{I_0}{I_1'} = \frac{\sqrt{\pi} (T_1' + T_1'') \tau_c}{2\sqrt{2} T_1'^2}, \quad (11)$$

$$\frac{I_0}{I_1''} = \frac{\sqrt{\pi} (T_1' + T_1'') \tau_c}{2\sqrt{2} T_1''^2}. \quad (12)$$

当光束 I_1 和 I_2 之间的夹角为 θ 时, 两个光栅的周期分别为

$$A_1 = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}, \quad (13)$$

$$A_2 = \frac{\lambda}{2 \cos \frac{\theta}{2}}. \quad (14)$$

由(3), (11), (12), (13)和(14)式, 得到二极扩散系数

$$D_a = \frac{\sqrt{2}}{8\pi^{5/2}} \frac{\lambda^2}{\tau_c \cos \theta} \frac{(\sqrt{I_1'} - \sqrt{I_1''})}{(\sqrt{I_1'} + \sqrt{I_1''})} \frac{I_0}{\sqrt{I_1'} I_1''}. \quad (15)$$

综上所述, 由于载流子扩散、能量传递和热运动等使条纹间距大的光栅的布居弛豫时间大于条纹间距小的光栅的布居弛豫时间. 光栅布居弛豫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两个光栅布居弛豫时间有关。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, 当 $\tau_c \ll T_1, T_1'$ 时, 两个峰都是对称的, 两个峰之间的距离为 T , 且有一个常数背底, 二极扩散系数可以由常数背底和两个峰的强度比得到。

三、实验结果与讨论

实验配置如图 1 所示, 用调 QNd:YAG 激光器的二倍频作非相干光源, 激光相干时

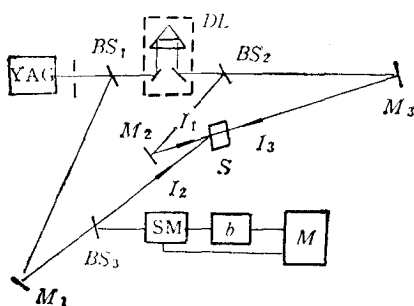


图 1 非相干光时间延迟四波混频实验装置 $M_i (i = 1, 2, 3)$ 为全反镜; $BS_i (i = 1, 2, 3)$ 为分束器; DL 为延迟器; S 为样品; SM 为 spex 光谱仪; B 为 Boxcar; M 为微机

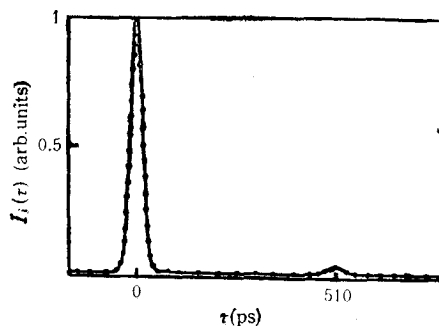


图 2 CdSiCu 非相干光时间延迟四波混频实验数据 实线为按(9),(10)式的拟合曲线; 虚线为实验曲线

间为 28ps, 脉冲宽度为 10ns, 重复频率为 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, 使抽运光束 I_1 和 I_3 传播方向相反强度相等, 样品槽厚度为 2 mm, 为了精确探测 TDFWM-IL 信号, 延迟线同时延迟抽运光束 I_1 和 I_3 代替延迟光束 I_2 。在整个实验中, I_1 和 I_3 间的光程差为 15.3cm, 相当于延迟时间 $T = 510$ ps, 严格调好光路后可由 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。

当 I_1 和 I_2 之间的夹角为 $\theta = 15^\circ$ 时, 得到 CdS:Cu 的 TDFWM-IL 实验结果如图 2 所示, 圆点为实验点, 实线为按(9),(10)式的拟合曲线。由(17)式得到 CdS:Cu 的二极扩散系数为 $0.30\text{cm}^2/\text{s}$ 。这一结果与文献[10]完全符合。由图 2 可以看出, TDFWM-IL 信号的两个峰都是对称的, 两个峰之间的距离为 $T = 510$ ps, 且有一个常数背底。这充分证明了理论的正确性。

保持实验配置不变, 测得 PbS 超微粒子的 TDFWM-IL 信号强度 $I(\tau)$ 随延迟时间 τ 的关系曲线如图 3 所示。由此图可以看出, TDFWM-IL 信号两个峰也都是对称的, 两峰之间的距离也是 $T = 510$ ps, 也有一个常数背底。在这个样品的信号中 $\tau = -T$ 处的信号强度与 $\tau = 0$ 处信号强度之比较其 CdS:Cu 体材料大很多, 这是由于 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中, 载流子扩散不影响布居弛豫时间。在这里, 微粒的 Brown 运动使激发离域化是 $\tau = 0$ 峰的强度大于 $\tau = -T$

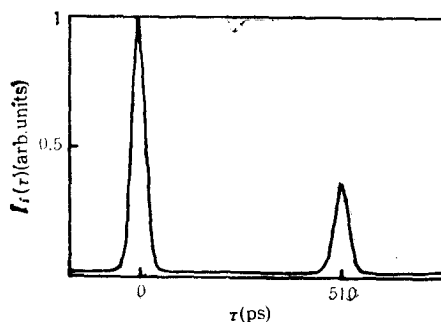


图3 PbS 超微粒子非相干光时间延迟四波混频实验曲线

峰的强度的原因。

四、结 论

在 $T \gg \tau_c, T_2$ 情况下, 用 TDFWM-IL 能测量半导体的二极扩散系数, 得到 CdS:Cu 的二极扩散系数为 $0.3 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。不同周期的光栅中载流子扩散的速率不同, 使 CdS:Cu 的 TDFWM-IL 信号 $\tau = -T$ 峰的强度小于 $\tau = 0$ 峰的强度, 在超微粒中, 载流子在尺寸远小于光栅常数的超微粒中的扩散不影响光栅衰减速率, 但微粒的热运动引起激发的离域化也使 $\tau = -T$ 处的信号幅度小于 $\tau = 0$ 处的值。

- [1] N. Morita and T. Yajima, *Phys. Rev.*, **A30**(1984), 2525.
- [2] N. Morita, T. Tokizaki and T. Yajima, *J. Opt. Soc. Am.*, **B4**(1987), 1269.
- [3] T. Kobayashi, A. Terasaki, T. Hattori and K. Kurokwa, *Appl. Phys.*, **B47**(1988), 107.
- [4] X. Cheng and T. Kobayshi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **A82**(1990), 139.
- [5] R. K. Jain and M. B. Klein, *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 454.
- [6] Valentina A. French and Richard C. Powell, *Opt. Lett.*, **16**(1991), 666.
- [7] D. G. Steel, R. C. Lind, J. F. Lam and C. R. Giuliano, *Appl. Phys.*, **35**(1979), 376.
- [8] R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**(1983), 647.
- [9] J. Perina, *Coherence of light* (Van Nostrane, London, 1971), p. 139.
- [10] E. Strauss, Th. Sommer and R. K. Germer, photoacoustic and photothermal phenomenall, *Proc. of 6th International Topical Meeting, Bultimore, M. D. USA 31 July-3 AUG. 1989* (Berlin, Germany, Springer-Verlag 1990), p. 163.

MEASUREMENT OF THE AMBIPOLAR DIFFUSION COEFFICIENT USING TIME-DELAYED FOUR-WAVE MIXING WITH INCOHERENT LIGHT

ZHANG XI-QING ZHAO JIA-LONG QIN WEI-PING DOU KAI HUANG SHI-HUA

Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021

(Received 24 March 1992)

ABSTRACT

This paper reports the theoretical calculation of the ambipolar diffusion coefficient in TDFWM-IL. We have obtained the ambipolar diffusion coefficient $D_a = 0.3 \text{ cm}^2/\text{s}$ for CdS:Cu and compared with measured results for PbS ultrafine particles.

PACC:4265; 4280; 4265G