

用非相干光时间延迟四波混频研究 Cu_2O 超微粒子的载流子复合时间和扩散系数*

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 报道了用非相干光时间延迟四波混频方法在室温下测得 Cu_2O 超微粒子的扩散系数和载流子复合时间分别为 $0.011 \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 1.2 ns 。通过改变探测光与前向泵浦光之间的夹角实验和变温实验证实了这种方法的正确性。并讨论了扩散机理。

关键词 载流子复合时间, 扩散系数, 非相干光时间延迟四波混频

1 引 言

近年来,超短脉冲技术迅速发展,实验室中已获得短至 6 fs 的脉冲激光,几十 fs 的激光器已商品化,用超短脉冲直接测超快速过程已成为可能,但是系统比较复杂、昂贵,时间分辨率由激光脉冲宽度决定,光路中光学元件的色散使 fs 脉冲变宽,这些缺点对测量超快速过程有一定的局限性。

最近发展了一种新的非线性光谱技术^[1~3],即用宽谱带激光作光源的非相干光时间延迟四波混频(TDFWM-IL)方法,由于非相干光很容易产生,所以应用非相干光研究超快速过程引起了普遍的关注和兴趣。这种方法的时间分辨率由光源的相干时间决定,因此, ps 和 fs 过程可能用 ns 甚至连续激光进行研究。TDFWM-IL 为超快速过程的研究提供了一种简便有效的非线性光谱技术,它克服了时域超短脉冲方法的困难。已用这种方法测量了失相时间^[1]、粒子数弛豫时间^[2]、振动弛豫时间和光克尔开关时间^[3]。然而,在用 TDFWM-IL 方法测量粒子数弛豫时间时,都是由信号与延迟时间关系曲线的尾部拟合获得的,由于尾部含粒子数弛豫时间的成份较小,所以拟合误差较大;更重要的是均未考虑扩散、能量传递和热运动等对 TDFWM-IL 信号的影响。我们用激光感应瞬态光栅理论分析了 TDFWM-IL 的物理过程,提出了用 TDWFM-IL 方法测量扩散系数和载流子复合时间;通过改变探测光和前向泵浦光之间的夹角实验证实了这种方法的正确性;通过变温实验证实了 Cu_2O 和 PbS 超微粒的 Brown 运动引起激发的离域化使 TDFWM-IL 信号 $\tau = 0$ 处的幅度大于 $\tau = -T$ 处的值。

* 本工作得到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。

收稿日期: 1993 年 12 月 23 日; 收到修改稿日期: 1994 年 6 月 10 日

2 理论分析

在相共轭配置下,按照激光感应瞬态光栅理论和相位匹配条件,前向泵浦光 I_1 和探测光 I_2 相互作用在介质中形成光栅,光栅的周期和衰减时间分别为^[4~8]

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= \frac{\lambda}{2\sin(\theta/2)} \\ \frac{1}{T_{11}} &= \frac{1}{T_R} + \frac{16\pi^2 D \sin^2(\theta/2)}{\lambda^2} \end{aligned} \quad (1)$$

式中 λ 是非相干光的中心波长, θ 为光束 I_1 和 I_2 之间的夹角, D 是扩散系数, T_R 是载流子复合时间。这个瞬态光栅对后向泵浦光 I_3 衍射。后向泵浦光与探测光相互作用在介质中形成光栅,光栅的周期和衰减时间分别为

$$\begin{aligned} \Lambda_2 &= \frac{\lambda}{2\cos(\theta/2)} \\ \frac{1}{T_{12}} &= \frac{1}{T_R} + \frac{16\pi^2 D \cos^2(\theta/2)}{\lambda^2} \end{aligned} \quad (2)$$

这个瞬态光栅对光束 I_1 衍射。TDFWM-IL 信号是这两个瞬态光栅的 Bragg 衍射的相干迭加。

设光源的一阶相干函数为 $f(\tau) = \exp(-\tau^2/\tau_c^2)$, 当 $|T|, T_{11}, T_{12} \gg \tau_c \gg T_2$ 和 $|T|, |\tau|, T_{11}, T_{12} \gg \tau_c \gg T_2$ 时,得到 TDFWM-IL 信号强度为^[4]

$$I_s(\tau) \propto 1 + \frac{2\sqrt{2}T_{11}^2}{\sqrt{\pi}\tau_c(T_{11}+T_{12})} \exp(-2\tau^2/\tau_c^2) \quad (3)$$

$$I_s(\tau) \propto 1 + \frac{2\sqrt{2}T_{11}^2}{\sqrt{\pi}\tau_c(T_{11}+T_{12})} \exp[-2(\tau+T)^2/\tau_c^2] \quad (4)$$

式中 T 是光束 I_3 相对 I_1 的延迟时间, $-\tau$ 是光束 I_2 相对 I_1 的延迟时间, τ_c 是激光相干时间, T_2 是样品的失相时间。

令 $I_0 = I_s(\tau = \infty)$, $I_{M_1} = I_s(\tau = 0) - I_0$, $I_{M_2} = I_s(\tau = -T) - I_0$, 由(1)~(4)式得

$$T_{11} = \frac{\sqrt{\pi}\tau_c I_{M_1}}{2\sqrt{2}I_0} \left[1 + \frac{\sqrt{I_{M_2}}}{\sqrt{I_{M_1}}} \right] \quad (5)$$

$$T_{12} = \frac{\sqrt{\pi}\tau_c I_{M_2}}{2\sqrt{2}I_0} \left[1 + \frac{\sqrt{I_{M_1}}}{\sqrt{I_{M_2}}} \right] \quad (6)$$

$$T_R = \frac{\sqrt{\pi}\tau_c}{2\sqrt{2}I_0} \frac{(\sqrt{I_{M_1}} + \sqrt{I_{M_2}}) \sqrt{I_{M_1}I_{M_2}} \cos\theta}{[\sqrt{I_{M_2}} \cos^2(\theta/2) - \sqrt{I_{M_1}} \sin^2(\theta/2)]} \quad (7)$$

$$D = \frac{\sqrt{2}}{8\pi^{5/2}} \frac{\lambda^2}{\tau_c \cos\theta} \frac{(\sqrt{I_{M_1}} - \sqrt{I_{M_2}})}{(\sqrt{I_{M_1}} + \sqrt{I_{M_2}}) \sqrt{I_{M_1}I_{M_2}}} \frac{I_0}{\sqrt{I_{M_1}I_{M_2}}} \quad (8)$$

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_{11} 大于 T_{12} 。由(3)和(4)式可知, TDFWM-IL 信号两个峰的强度比与 τ_c , T_{11} 和 T_{12} 有关,所以信号光强 $I_s(\tau)$ 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。在 $|T|, T_{11}$ 和 $T_{12} \gg \tau_c$ 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。(7)和(8)式表明,载流子复合时间和扩散系数可由常数背底和两个峰的相对强度得到。从而克服了 TDFWM-IL 信号光强 $I_s(\tau)$ 尾部含粒子数弛豫时间的成分小拟合误差大的缺点。

3 实验结果和讨论

实验装置如图 1 所示,我们用调 Q Nd:YAG 激光器的二次谐波作为非相干光源,激光相干时间为 28 ps,脉冲宽度为 10 ns,重复频率为 10 Hz。在整个实验中,光束 I_1 和 I_3 之间的光程差为 15.3 cm,相当于延迟时间 $T = 510$ ps。TDFWM-IL 信号是用 Spex 光谱仪、Boxcar 和微机系统进行数据记录 and 处理的。

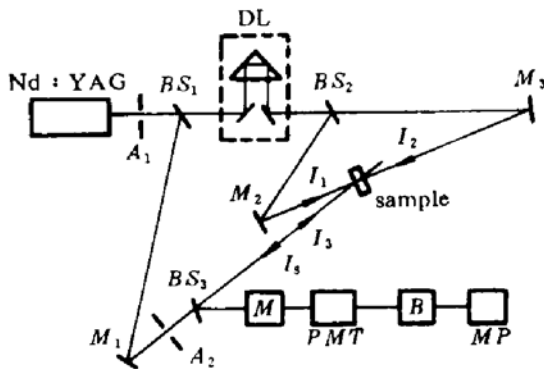


Fig. 1 Experimental set-up for the measurement of TDFWM-IL

BS_1, BS_2 : beam splitters; DL : delay line; M : monochromator; PMT : photomultiplier tube; B : Boxcar; MP : microprocessor; M_1, M_2, M_3 : mirrors; I_s : signal intensity

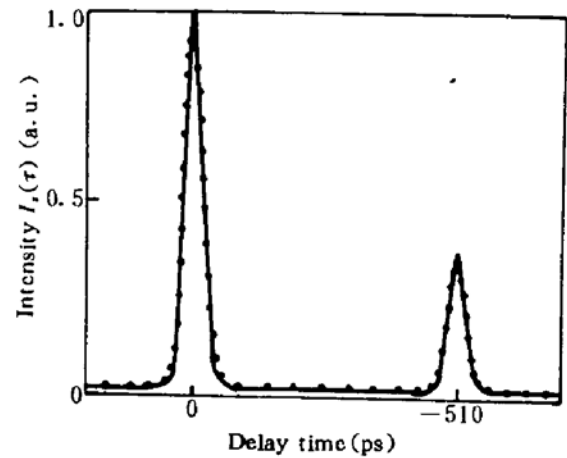


Fig. 2 Signal intensity $I_s(\tau)$ obtained by TDFWM-IL as a function of delay time τ of beam I_1 with respect to beam I_2 for Cu_2O ultrafine particles in arganosols at room temperature, while the coherent time $\tau_c = 28$ ps, the time delay between beam I_1 and beam I_3 is $T = 510$ ps and the angle θ between I_1 and I_3 is 15° (see Fig. 1)

在室温下,当光束 I_1 与 I_2 之间的夹角为 $\theta = 15^\circ$ 时,测得 Cu_2O 和 PbS 超微粒的 TDFWM-IL 信号强度与延迟时间 τ 的关系曲线如图 2 和图 3 所示,由图 2 并根据(7)和(8)式得到 Cu_2O 超微粒的扩散系数和载流子复合时间分别为 $0.011 \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 1.2 ns 。由图 3 并根据(7)和(8)式得到 PbS 超微粒的扩散系数和载流子复合时间分别为 $0.0083 \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 1.6 ns 。由(5)和(6)式得到两个光栅衰减时间分别为 $T_{11} = 1.58 \text{ ns}$ 和 $T_{12} = 0.93 \text{ ns}$ 。每个图中两个峰的不同,不是由载流子扩散引起的,原因是 Cu_2O 和 PbS 超微粒的尺寸远远小于两个光栅的周期,载流子被束缚在超微粒中,载流子扩散不影响光栅衰减。造成两个峰的不同是由于超微粒的 Brown 运动引起激发离域化,使周期大的光栅衰减时间 T_{11} 比周期小的光栅衰减时间 T_{12} 长,所以 $\tau = 0$ 峰的强度大于 $\tau = -510 \text{ ps}$ 峰的强度。为了证实这一点,将样品温度升高到 65°C ,实验配置和激发光强不变的情况下,测得 Cu_2O 超微粒的 TDFWM-IL 信号强度 $I_s(\tau)$ 随延迟时间 τ 的关系曲线如图 4 所示,由(8)和(7)式得到 Cu_2O 超微粒的扩散系数和载流子复合时间分别为 $0.016 \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 0.91 ns 。温度升高 Brown 运动加剧,因此高温下的扩散系数比室温下的扩散系数大;温度升高无辐射跃迁变快,所以高温下的载流子复合时间比室温下载流子

复合时间短,这与实验结果一致。

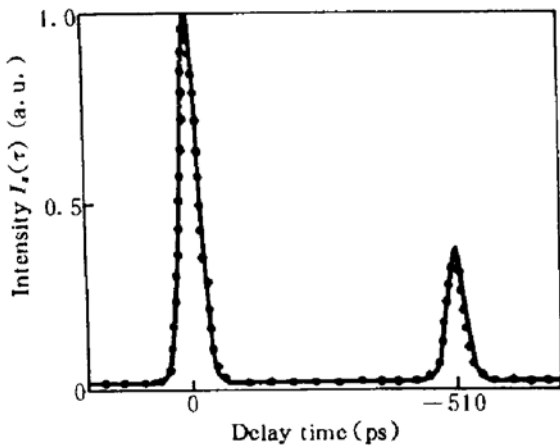


Fig. 3 $I_s(\tau)$ for PbS ultrafine particles in organosols under the same condition as that in Fig. 2

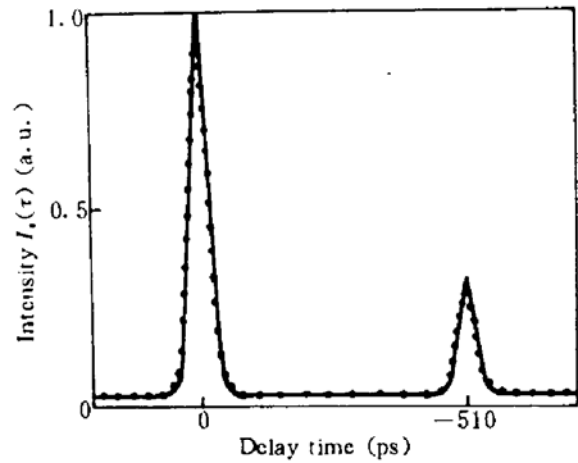


Fig. 4 $I_s(\tau)$ of Cu_2O ultrafine particles in organosols at 338 K, $\tau_c = 28$ ps, $T = 510$ ps, $\theta = 15^\circ$

在室温下将光束 I_1 与 I_2 之间的夹角减至 5° (其他实验配置不变) 条件下,测得 PbS 超微粒的 TDFWM-IL 信号光强 $I_s(\tau)$ 随延迟时间 τ 的关系曲线如图 5 所示,由 (8) 和 (7) 式得到 PbS 超微粒的扩散系数和载流子复合时间分别为 $0.0083 \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 1.61 ns 。由 (5) 和 (6) 式得到两个光栅衰减时间分别为 $T_{11} = 1.60 \text{ ns}$ 和 $T_{12} = 0.92 \text{ ns}$ 。据 (1) 和 (2) 式可知,探测光与前向泵浦光之间的夹角减小时,光栅衰减时间 T_{11} 增大;光栅衰减时间 T_{12} 减小;而扩散系数和载流子复合时间不变。实验结果与理论完全符合,从而证实了这种方法的正确性。

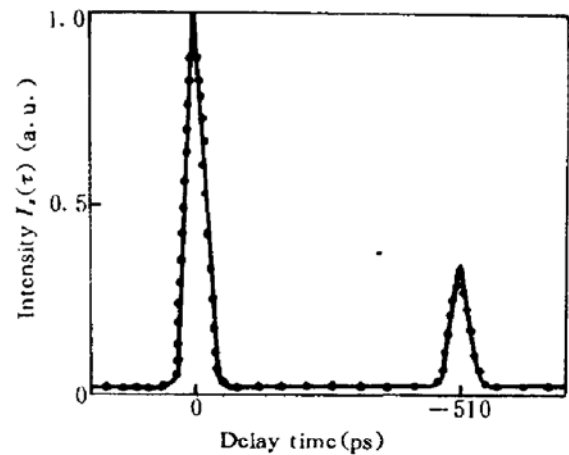


Fig. 5 $I_s(\tau)$ for PbS ultrafine particles in organosols at room temperature, $\tau_c = 28$ ps, $T = 510$ ps, $\theta = 5^\circ$

从图 2 ~ 5 可以看出, TDFWM-IL 信号强度各有一个常数背底;两个峰之间的距离都为 $T = 510 \text{ ps}$;两个峰都是对称的,这与理论是一致的。由 (8) 式并据上述每个图都可得到 $\tau_c = 28 \text{ ps}$ 。这一结果与光源相干时间完全符合。

用这种方法测量载流子复合时间和扩散系数,一方面要求光栅衰减时间远大于光源相干时间,如果材料的光栅衰减时间较短,只需调整激光器的谐振腔使相干时间满足这个条件。另一方面要求激光光强不能太强,激发光强应在三阶非线性的线性区,否则出现饱和,这种方法不能适用。在上述条件下,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,因此每次测得的载流子复合时间和扩散系数基本不变。我们用这种方法对 $\text{CdS}:\text{Cu}$ 进行了研究,其得到的结果与其他方法得到的结果完全相符^[4]。

参 考 文 献

- 1 N. Morita, T. Yajima. Ultrahigh-time-resolution coherent transient spectroscopy with incoherent light. *Phys. Rev.*, 1984, **A30**: 2525

- 2 N. Morita, T. Tokizaki, T. Yajiam. Time-delayed four wave mixing using incoherent light for observation of ultrafast population relaxation. *J. Opt. Soc. Am.*, 1987, B4 : 1269
- 3 T. Kobayashi, A. Terasaki, T. Hattori *et al.*. The application of incoherent light for the study of femtosecond-picosecond relaxation in condensed phase. *Appl. Phys.*, 1988, B47 : 107
- 4 张希清, 赵家龙, 秦伟平等. 用非相干光时间延迟四波混频测量二极扩散系数. *物理学报*, 1993, 42(3) : 417
- 5 R. K. Jain, M. B. Klein. Degenerate four-wave mixing near the band gap of semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35 : 454
- 6 Valentina A. French, Richard C. Powell. Laser-induced grating measurements of energy migration in Tm, Ho : YAG. *Opt. Lett.*, 1991, 16 : 666
- 7 D. G. Steel, R. C. Lind, J. F. Lam *et al.*. Polarization-rotation and thermal-motion studies via resonant degenerate four-wave mixing. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35 : 376
- 8 R. K. Jain, R. C. Lind. Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses. *J. Opt. Soc. Am.*, 1983, 73 : 647

Study of Carrier Recombination Time and Diffusion Coefficient of Cu₂O Ultrafine Particles Using Time Delayed Four Wave Mixing with Incoherent Light

Zhang Xiqing Zhao Jialong Qin Weiping Huang Shihua

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021)

Abstract The carrier recombination time and the diffusion coefficient of Cu₂O ultrafine particles have been obtained at room temperature by time-delayed four-wave mixing with incoherent light, being $T_R = 1.2$ ns and $D = 0.011$ cm²/s. The method is verified by angle change experiment between the forward pump beam and the probe beam and the temperature varying experiment. The diffusion process is discussed.

Key words carrier recombination time, diffusion coefficient, time-delayed four-wave mixing with incoherent light