

铋纳米薄膜相干光学声子研究

王建立^{1,2} 郭亮² 罗哲² 徐先凡² 倪中华¹ 陈云飞¹

(1. 东南大学机械工程学院江苏省微纳生物医疗器械重点实验室, 南京 211189;

2. School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907 USA)

摘要 利用共轴双色飞秒激光泵浦-探测技术测量了铋(Bi)纳米薄膜的相干光学声子。采用自相关技术测量得到探测光的脉宽约为 45 fs, 用探测光和泵浦光的互相关信号得到泵浦光经过脉冲整形以后的脉宽约为 250 fs, 进而测量得到 Bi 纳米薄膜的对称振动模频率为 2.86 THz, 与自发 Raman 光谱的结果吻合。采用指数衰减函数与互相关信号的卷积拟合延迟时间在 10 ps 以内的差分反射信号, 确定了相干光学声子振幅衰减的特征时间约为 2.6 ps, 与电子衰减特征时间相近, 却远小于晶格加热的特征时间, 从而为进一步揭示材料内部载流子与声子的相互作用提供了依据。

关键词 超快激光; 相干光学声子; 脉冲整形; 对称振动模; 互相关测量

中图分类号: TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2015)04-0865-05

Study of Coherent Optical Phonon in Bismuth Nanofilms

WANG Jian-Li¹ GUO Liang² LUO Zhe² XU Xian-Fan² NI Zhong-Hua¹ CHEN Yun-Fei¹

(1. Jiangsu Key Laboratory for Design and Manufacture of Micro/Nano Biomedical Instruments, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, USA)

Abstract The coherent optical phonon of bismuth nanofilms is measured by using the ultrafast collinear two color time-resolved pump-probe experiment. The pulse width of the probe beam is obtained to be about 45 fs by using the auto-correlation technique. After the manipulation of the Pulse Shaper, the pulse width of the pump beam of about 250 fs is characterized by the cross-correlation technique. Finally, the symmetric vibration mode (A_{1g}) with a frequency of 2.86 THz is determined, which agrees well with the result that observed by using the spontaneous Raman scattering (Raman Spectroscopy). Considering the effect of convolution between the cross-correlation signal and the exponential decay function, the differential reflectivity within 10 ps is fitted, the characteristic decay time of the coherent optical phonon is determined to be about 2.6 ps, which is comparable to the decay time of electronic cooling component but much smaller than the rise time of the lattice heating process. Therefore, the ultrafast time-resolved pump-probe experiment offers a convenient way to clarify the different carrier-phonon scattering processes at distinctive time constant.

Key words ultrafast laser; coherent optical phonon; pulse shape; symmetric vibration mode; cross-correlation

0 引 言

基于热电效应制成的制冷和发电装置具有结构简单、无机械传动等优点, 已经应用在汽车废热利用、导弹精密温控等领域。目前热电材料仍然以半导体材料为主。半导体内部载流子(电子和空穴)和声子的相互作用时间很短, 例如载流子间碰撞时间在飞秒量级(10^{-15} s), 声子与声子作用时间一般为亚皮秒量级(10^{-12} s), 而载流子与声子作用一般为几十皮秒^[1], 因此研究半导体内部载流子和声子的动

态过程具有重要的科学研究价值。20 世纪 80 年代以来超快激光技术的快速发展, 使得在飞秒时间分辨率下观测载流子和晶格振动的单独动态过程成为可能, 其中相干光学声子的激发和检测是相关研究的热点之一^[2]。

De Silvestri 等^[3]首先在 α -perylene 中观测到相干光学声子, 得到振动衰减时间随温度升高而下降的趋势。其后, 不同课题组在 Bi 和 Sb^[4], GaAs^[5],

收稿日期: 2015-02-12; 修订日期: 2015-03-12

基金项目: 国家 973 计划 (No.2011CB707605); 国家自然科学基金资助项目 (No.51106029, No.51476033)

作者简介: 王建立 (1983-), 男, 浙江宁波人, 副教授, 博士, 主要从事微纳材料热物性实验研究。

Bi_2Te_3 ^[6], Bi_2Se_3 ^[7], Si ^[8], 石墨^[9], 碳纳米管^[10] 等材料中都观测到了相干光学声子。不同材料的相干光学声子具有各自不同的振动频率和振动衰减时间, 通过改变泵浦光功率, 观测到振动频率随入射光能量增大而减小 (频谱红移), 随延时时间增长而增大等现象^[11]; 通过改变泵浦光和探测光的偏振方向, 可以控制原子的振幅^[12]; 通过改变多脉冲泵浦光之间的间隔时间, 实现振动的增强和消除^[13]; 采用各向异性测量技术得到非对称振动模式^[14]; 利用相干光学声子研究材料内部缺陷散射, 测量得到光学声子振动衰减时间随缺陷密度增大而减小^[15]。这些研究不仅用于探讨相干光学声子的产生和传递机理, 同时使得控制原子振动和材料物性成为可能, 例如可以进一步开发特殊的相变过程^[16], 绝缘体与金属转变^[17], 受激辐射增强^[18] 等技术。

本文旨在介绍相干光学声子的产生条件, 相关测量系统, 并通过测量 Bi 薄膜的相干光学声子, 分析反射率变化曲线所对应的基本物理过程, 为深入研究晶格振动的控制过程提供条件。

1 相干光学声子受激原理

当材料内部声子和电子处于热平衡状态时, 晶格振动通常没有固定的相位关系。但是在非平衡状态条件下, 当满足一定条件时, 晶体中原子可以按照一定的频率沿特定的方向振动, 整个振动体系具有明确的相位关系, 对应的声子被称为相干声子。当晶格原胞中多于两个原子, 原子在相互靠近和分离过程中将发生极化, 即为光学声子。通常认为声学声子不能与光子直接作用, 而是光子将能量首先传递给电子, 再通过电子与声子间散射将能量传递给声学声子。与之不同的是, 光学声子可以直接被光子激发, 使得超快激光成为研究相干光学声子的有效途径。

原子振动可以类比于弹簧谐振子的阻尼振动过程, 其位移满足

$$\frac{d^2u}{dt^2} + 2\gamma\frac{du}{dt} + \omega_0^2u = \frac{F}{M} \quad (1)$$

其中, u 为偏离平衡位置的位移, γ 为阻尼系数, ω_0 为晶格振动固有频率, M 为有效质量, F 为外力。当入射激光存在两个不同的频率分量 (ω_1 和 ω_2), 两个频率的差正好与晶体中某固有振动频率相同时, 即: $\omega_1 - \omega_2 = \omega_0$, 这种特定模式的声子就会被激发。根据 Raman 散射原理, 入射激光引起的晶格振动必须能够改变晶格的电偶极矩, 即发生电子极化率的改变, 才能被 Raman 激发, 对应的晶格振动模

式才具有 Raman 活性。因此产生相干光学声子需要满足以下几个基本条件: 1) 具有 Raman 活性的晶格振动模式, 目前为止已经测量得到包括对称模式 A_{1g} , A_{2g} ^[6] 和非对称模式 E_g ^[14]; 2) 激光脉冲时间远小于晶格固有振动周期 ω_0^{-1} , 光学声子振动周期在 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ s, 因此脉冲时间一般要求小于几十飞秒, 脉冲时间短, 激光频谱足够宽, 也保证了同一脉冲包含多对频率分量与晶格振动的固有频率相匹配。根据作用力 F 的不同表述形式, 通常用脉冲受激 Raman 散射 (ISRS)^[19] 和相干声子的位移激发 (DECP)^[20] 理论来解释相干光学声子的受激过程。

2 实验

在 (100) 晶面 GaAs 基底上蒸镀 Bi 薄膜, 膜厚约为 100 nm, 远大于 800 nm 和 400 nm 激光中心波长所对应的吸收厚度 (分别为 24 nm 和 15 nm)。采用共轴双色 (400 nm 和 800 nm) 泵浦 - 探测激光热反射测量系统测量 Bi 薄膜的相干光学声子, 实验系统如图 1 所示。由 Coherent Micra 激光发生器生成的激光经过超快激光两级放大系统 (Coherent Legend Elite), 生成周期频率 5 kHz 脉宽约为 50 fs 的激光脉冲, 单脉冲最大能量为 2 mJ。经过功率衰减以后, 采用分束镜 (Beam splitter) 将激光分成泵浦光和探测光两束激光。其中探测光经过延迟台, 从而改变与泵浦光到达样品的时间。泵浦光首先经过脉冲整形器 (MIIPS Box 640), 然后采用倍频晶体 (BBO) 生成 400 nm 泵浦光, 并用滤波片过滤残余的 800 nm 分量, 经过机械式光调变器 (调制频率为 500 Hz), 与探测光一起聚焦后垂直入射到样品表面。反射光经滤光片过滤以后进入差分光电探测器, 信号经过前置放大, 最终由锁相放大器提取。由于经过线性以及非线性光学晶体后泵浦光将被展宽, 根据实验原理, 要求泵浦光脉冲远小于晶格振动周期, 因此在实验系统中采用脉冲整形器, 以满足泵浦光压缩脉宽、多脉冲生成等实验要求。

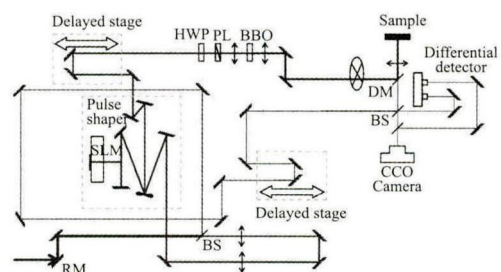


图 1 测量相干光学声子的同轴双色泵浦 - 探测实验光路图
Fig. 1 Schematic diagram of collinear two color pump-probe setup for coherent optical phonon measurement

泵浦光脉宽是实现相干光学声子测量的关键因素,但是由于激光脉宽通常在几十到几百飞秒,目前的光电二极管响应时间无法满足要求(一般为 ns 级),因此需要特殊的方法对脉宽进行表征。一般采用的方法包括自相关测量和互相关测量,如果要得到脉冲的相位信息,则需要采用频率分辨光学开关技术。

自相关技术是利用超快脉冲本身加频后将空间信息转换为时间信息的一种方法,其光路见图 2。同一束激光,例如中心波长为 800 nm 的探测光,分别通过反射镜和半波片,然后用两个透镜扩束,用分束镜分为两束光,一束经过延迟台,延迟台一般采用手动控制,两束光经反射后重新在倍频晶体上重合。如果两束光经过的光程相同,在倍频晶体的重合点满足同相位,将生成 400 nm 蓝光,并被 CCD 读取。通过调节延迟台位置,读取的蓝光脉冲在示波器上显示的半高宽一般为微秒级。假设延迟台移动 $\Delta x/\text{mm}$,脉冲(取峰值为参考点)在示波器上对应移动 $\Delta t/\mu\text{s}$,而脉冲信号最强时的半高宽为 $\Delta F/\mu\text{s}$,则最终探测光的半高宽为

$$\text{FWHM} = \frac{\Delta F}{A} \frac{2\Delta x_1}{\Delta t} \quad (2)$$

其中, c 为光速, A 为调节系数,根据脉宽的分布函数不同,取值为 1.55~1.4142,校正以后的探测光脉宽为 45 fs。

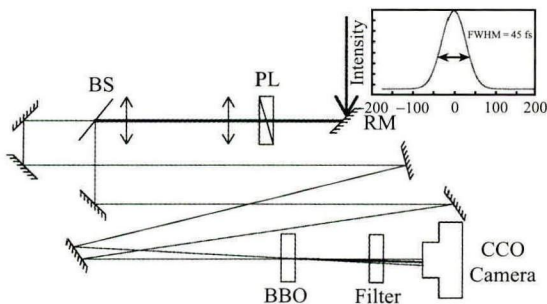


图 2 自相关测量光路图,插图为探测光脉宽测量结果
Fig. 2 Schematic diagram of auto-correlation measurement, the insert shows the pulse width of the probe beam

由于泵浦光通过线性以及非线性光学晶体后被展宽,因此需要利用探测光和泵浦光互相关测量得到泵浦光的脉宽。互相关光路见图 1,其中将样品用加频晶体代替。控制延迟时间,当探测光和泵浦光空间重合且满足相位相等条件时,通过加频晶体将产生中心波长为 267 nm 的紫外光,用光电探测器读取透射信号随延时时间的变化,得到结果如图 3 所示,对应的半高宽约为 250 fs。由于互相关测量得到

的脉宽远大于探测光脉宽,因此可以认为 250 fs 是泵浦光的近似脉宽。图 3 比较了经过脉冲整形器调整前后互相关信号的变化。从图 3 中可以看出,泵浦光经过脉冲整形器调整以后,脉宽减小的同时可以提高脉冲质量,改善扭曲的脉冲形状。

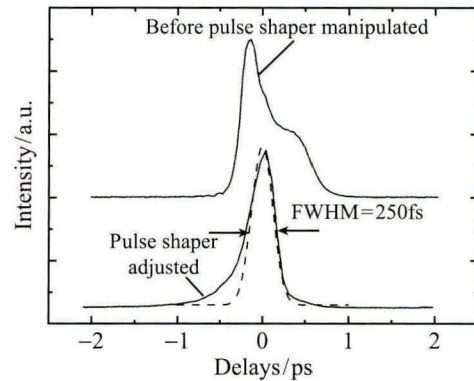


图 3 脉冲调整前后泵浦光和探测光互相关测量结果
Fig. 3 Comparison of cross-correlation measurements with the manipulation of the Pulse Shaper

3 结果与讨论

测量得到 Bi 薄膜的反射信号如图 4 所示。从图 4 中可以明显看到周期性振动的衰减过程。经过带通滤波器滤掉低频信号后,可以得到如图 5 所示的快速傅里叶变换 (FFT) 结果,进而分析得到振动频率为 2.86 THz,与文献报道结果吻合 [4]。比较 Bi 色散曲线 [21] 可以得到,该振动频率属于纵波光学声子。图 6 给出了 Bi 薄膜的自发 Raman 光谱, Raman 光谱测量系统见文献 [22]。从自发 Raman 光谱可以看出, A_{1g} 模式频率 2.91 THz,同时存在明显的非对称振动模式 (E_g 模),振动频率为 2.1 THz,而在受激 Raman 振动谱(见图 5)中,由于单位脉冲能量仅为 $0.05 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 左右,无法得到明显的 E_g 模式信号。

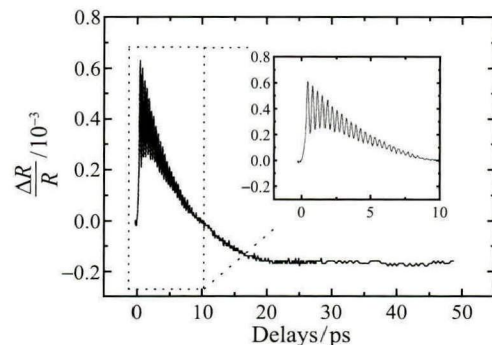


图 4 Bi 薄膜相干光学声子的测量结果,插图为局部放大图
Fig. 4 Coherent optical phonon of Bi nanofilms, the insert shows the same data for the first few picoseconds

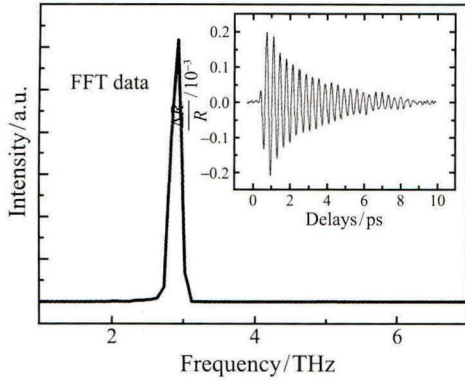


图 5 滤波后再经快速傅里叶变换以后的信号, 插图显示带通滤波得到的对应光学声子的振荡结果

Fig. 5 FFT of the time-resolved reflectivity, the insert shows the corresponding optical oscillation from which the FFT is obtained

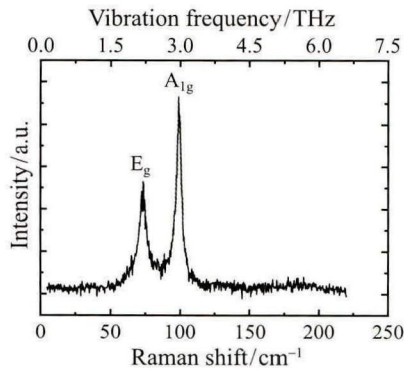


图 6 Bi 薄膜的 Raman 光谱, 对称模式 A_{1g} 振动频率为 2.91 THz, 非对称模式 E_g 振动频率为 2.1 THz

Fig. 6 Raman spectroscopy of Bi nanofilm, the vibration frequencies of 2.91 THz and 2.1 THz are obtained for symmetric A_{1g} mode and non-symmetric E_g mode

Bi 薄膜的带隙宽度为 0.1 eV^[1], 中心波长为 400 nm 激光光子能量约为 3.10 eV。激光入射到窄带隙半导体薄膜以后, 大量电子从价带跃迁到导带, 一方面, 被激发电子与电子之间将相互碰撞, 迅速形成电子局部平衡能量分布; 另一方面电子与空穴对在薄膜表面形成电场, 进而改变离子实的平衡位置, 使得离子在新的平衡位置来回振动; 同时, 电子在能谷间跃迁过程中, 将与晶格相互碰撞, 将能量逐渐向晶格传递; 最终, 当电子温度与晶格温度平衡后, 热量主要通过晶格传递。由于第一个过程时间很短, 一般可以认为光子将能量传递给电子后, 电子迅速达到能量平衡; 而在激光入射 20 ps 时间以内, 晶格还没有被完全加热, 因此分析中也忽略晶格热量的扩散过程。其余两个过程分别在反射率上可以近似表示为

$$R = R_e + R_{ap} + R_{op} \quad (3)$$

其中 R_e 表示电子浓度 (温度) 衰减引起的反射率变化, 用指数形式表示为

$$R_e = A_{e1}e^{-t/t_{e1}} + A_{e2}e^{-t/t_{e2}} \quad (4)$$

对于半导体材料, 被激发的电子不仅通过与晶格声学声子碰撞损失能量 (piezoelectric 相互作用), 同时与光学声子相互作用 (Fröhlich 相互作用), 两个作用过程强弱不同, 对应电子浓度衰减速度也不同, 因此式 (4) 中用两指数衰减函数分别表示。 R_{ap} 表示晶格经电子加热引起的反射率变化

$$R_{ap} = A_{ap}(1 - e^{-t/t_{ap}}) \quad (5)$$

而 R_{op} 则表示为相干光学声子的振动

$$R_{op} = A_{op}e^{-t/t_{op}} \cos((\omega + \beta t)t + \phi) \quad (6)$$

其中 β 为啁啾系数, 反映频率随时间的变化。考虑到泵浦光和探测光的形状, 最终测量得到的信号是反射率 R 与泵浦和探测光互相关信号 G (见图 4) 的卷积

$$S = R \otimes G \quad (7)$$

根据式 (7), 实验数据的拟合结果见表 1。图 7 比较了拟合曲线与实验数据, 从图 7 中可以看出, 在延时时间在 10 ps 时间以内, 晶格加热引起反射率变化很小, 几乎在电子被激发的同时就产生相干光学声子, 而且振动频率随着延时时间增长稍有增加 (β 为正)。值得注意的是, 在式 (7) 拟合过程中, 存在负振幅的电子衰减过程 (幅值 A_{e2} 为负)。反射率的负振幅衰减过程在 Bi_2Te_3 ^[6], Bi_2Se_3 ^[7] 等材料中也有相关报道, 且与泵浦光频率相关, 其产生原因还需要进一步探讨。

表 1 实验数据的拟合结果

Table 1 Fitting results of the experimental data

	$t_{e1}/$ ps	$t_{e2}/$ ps	$t_{ap}/$ ps	$t_{op}/$ ps	$\Omega/$ rad	$\beta/$ rad·ps ⁻²	$\Phi/$ (°)
拟合结果	3.3	0.45	55	2.59	17.95	0.044	93

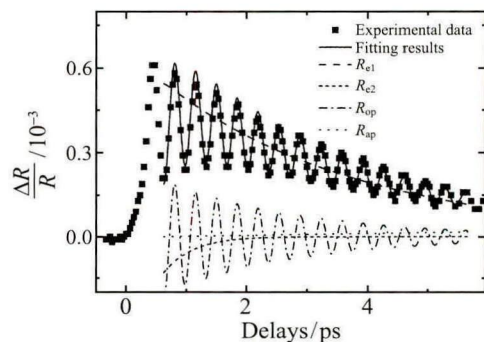


图 7 实验数据的拟合结果

Fig. 7 Fitting results of the experimental data for the first few picoseconds

4 结 论

超快激光为研究材料内部载流子和声子的相互作用提供了有利条件。在满足激光脉冲时间小于光学声子的振动周期且振动具有 Raman 活性等前提下, 当激光入射到材料表面, 就会产生受激 Raman 散射, 观测得到相干光学声子。通过自相关测量得到探测光的脉宽约为 45 fs, 利用探测光与泵浦光之间的互相关测量, 得到泵浦光经脉冲整形后脉宽约为 250 fs, 进而得到 Bi 薄膜 A_{1g} 振动模, 振动频率约为 2.86 THz, 与 Raman 光谱测量结果吻合。通过指数衰减函数与互相关信号的卷积拟合了延迟时间在 10 ps 以内的测量信号, 确定了用于表征相干光学声子、电子冷却以及晶格加热等各个物理过程的特征时间。

参 考 文 献

- [1] Garl T, Gamaly E G, Boschetto D, et al. Birth and Decay of Coherent Optical Phonons in Femtosecond-Laser-Excited Bismuth [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78: 134302
- [2] Lanzani G, Cerullo G, De Silvestri S. Coherent Vibrational Dynamics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2007
- [3] De Silvestri S, Fujimoto J G, Ippen E P, et al. Femtosecond Time-Resolved Measurements of Optics Phonon Dephasing by Impulsive Stimulated Raman Scattering in α -Perylene Crystal from 20 to 300K [J]. *Chem Phys Lett*, 1985, 116(2/3): 146–152
- [4] Cheng T K, Brorson S D, Kazeroonian A S, et al. Impulsive Excitation of Coherent Phonons Observed in Reflection in Bismuth and Antimony [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10): 1004–1006
- [5] Cho G C, Kutt W, Kurz H. Subpicosecond Time-Resolved Coherent-Phonon Oscillation in GaAs [J]. *Phys Rev Lett*, 1990, 65(6): 764–766
- [6] Wu A Q, Xu X F, Venkatasubramanian R. Ultrafast Dynamics of Photoexcited Coherent Phonon in Bi_2Te_3 Thin Films [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 011108
- [7] Qi J, Chen X, Yu W, et al. Ultrafast Carrier and Phonon Dynamics in Bi_2Se_3 Crystals [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 182102
- [8] Hase M, Kitajima M, Constantinescu A M, et al. The Birth of a Quasiparticle in Silicon Observed in Time-Frequency Space [J]. *Nature*, 2003, 426(6): 51–54
- [9] Ishioka K, Hase M, Kitajima M, et al. Ultrafast Electron-Phonon Decoupling in Graphite [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77: 121402(R)
- [10] Lim Y S, Yee K J, Kim J H, et al. Coherent Lattice Vibrations in Single-Walled Carbon Nanotubes [J]. *Nano Lett*, 2006, 6(12): 2696–2700
- [11] Hase M, Kitajima M, Nakashima S, et al. Dynamics of Coherent Anharmonic Phonons in Bismuth Using High Density Photoexcitation [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(6): 067401
- [12] Yee K J, Lim Y S, Dekorsy T, et al. Mechanisms for the Generation of Coherent Longitudinal-Optical Phonons in GaAs/AlGaAs Multiple Quantum Wells [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(8): 1630–1633
- [13] Wu A Q, Xu X F. Coupling of Ultrafast Laser Energy to Coherent Phonons in Bismuth [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 95: 251111
- [14] Ishioka K, Kitajima M, Misochko O V. Coherent A_{1g} and E_g Phonons of Antimony [J]. *J Appl Phys*, 2008, 103: 123505
- [15] Hase M, Kitajima M. Interaction of Coherent Phonons with Defects and Elementary Excitations [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2010, 22: 073201
- [16] Rouse A, Rischel C, Fourmaux S, et al. Non-Thermal Melting in Semiconductors Measured at Femtosecond Resolution [J]. *Nature*, 2000, 410: 65–68
- [17] Collet E, Lemee-Cailleau M, Cointe M, et al. Laser-Induced Ferroelectric Structural Order in an Organic Charge-Transfer Crystal [J]. *Science*, 2003, 300: 612–615
- [18] Chollet M, Cuerin L, Uchida N, et al. Gigantic Photoreponse in 1/4-Filled-Band Organic Salt (EDO-TTF)2PF6 [J]. *Science*, 2005, 307: 86–89
- [19] Merlin R. Generating Coherent THz Phonons with Light Pulses [J]. *Solid State Commun*, 1997, 102(2/3): 207–220
- [20] Zeiger H J, Vidal J, Cheng T K, et al. Theory for Displacive Excitation of Coherent Phonons [J]. *Phys Rev B*, 1992, 45(2): 768–778
- [21] Murray E D, Fahy S, Prendergast D, et al. Phonon Dispersion Relations and Softening in Photoexcited Bismuth from First Principles [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75: 184301
- [22] Luo Z, Liu H, Spann B T, et al. Measurement of In-plane Thermal Conductivity of Ultrathin Films Using Micro-Raman Spectroscopy [J]. *Nanoscale and Microscale Thermophys Eng*, 2014, 18: 183–193