

名誉博士和法国科学院院士。1986年，恰帕克当选为美国科学院外籍院士。1989年接受欧洲物理学会（EPS）“高能与粒子物理奖”。这

次恰帕克教授单独获得1992年诺贝尔物理学奖金，是一个科学家所能得到的最高荣誉，也是对他一生科学事业最好的总结性的评价。

光致电磁辐射原理及应用

张希成 金亚红

（美国 Rensselaer 综合技术学院物理系）

本文介绍了光致电磁辐射的基本原理及应用。光致电磁辐射是一种可对晶体作无接触检测的新技术。通过研究光致电磁辐射的振幅及相位，我们可估计半导体表面的电场强度及方向，半导体的掺杂类型及浓度，晶体的对称性以及晶体的非线性极化张量元。

Abstract

We discuss the basic concept and applications of optically induced electromagnetic radiation. This electromagnetic radiation provides a novel optoelectronic technique to study electronic and optoelectronic properties of dielectrics with a contactless approach. Analysis of the amplitude and the phase of the electromagnetic radiation leads to the determination of the strength and polarity of the surface static field, and the doping type and concentration in semiconductors. We also discuss the estimation of the crystal symmetry and their nonlinear susceptibilities by using ultrafast optical rectification.

近年来，光电子技术已被广泛地用来研究半导体表面及界面的特性^[1]，其特点是不仅速度快，而且可作无接触检测。其中，用飞秒激光脉冲在半导体表面或界面产生的电磁辐射（称为光致电磁辐射）作为检测手段，又为这个领域增添了一个全新的技术。^[2]

与大多数光电子探测技术一样，光致电磁辐射利用激光束作为无接触探头来检测半导体的表面或界面。由于电磁波的产生与半导体表面或界面上的物理量有关，我们可以通过测量电磁辐射的振幅与相位，来推测半导体表面的电场强度与方向，半导体的掺杂类型及浓度，晶体表面的对称性，以及晶体的非线性极化系数。

一、光致辐射机理

光致辐射机理主要有两个方面：一是光生

电流作用；二是光整流效应。

当一束超短脉冲激光射到半导体上时，如果光子的能量大于半导体的禁带宽度，光子被吸收，并产生自由载流子（电子-空穴对）。当半导体表面有电场存在时，光生载流子将沿电场方向作加速运动或极化，形成光生电流，光生电流的形成时间一般与光脉冲的时间宽度相等，而它的衰减时间与载流子的寿命及载流子流过电场区的瞬态时间有关。在远场近似的情况下，电磁辐射的幅度与电流对时间的导数成正比，即

$$E_r \propto \frac{\partial J}{\partial t}$$

如图1所示，光生电流在半导体表面产生的电磁场有向外（赝反射）和向内（透射）两种指向。如果光照区域相当于或大于电磁辐射波长，电磁脉冲是定向的，光的人射角 θ_0 与向外

辐射角 θ_1 和向内辐射角 θ_2 的关系可用广义费涅耳定律得出:

$$n_1(\omega_{op}) \sin \theta_0 = n_1(\omega_{e1}) \sin \theta_1 \\ = n_2(\omega_{e1}) \sin \theta_2,$$

其中 $n_2(\omega_{e1})$ 是辐射场在样品内的折射率, $n_1(\omega_{op})$ 和 $n_1(\omega_{e1})$ 分别是光脉冲和辐射场在样品外的折射率。因为 $n_1(\omega_{op})$ 和 $n_1(\omega_{e1})$ 大致相等, 所以我们有

$$\theta_0 \approx \theta_1.$$

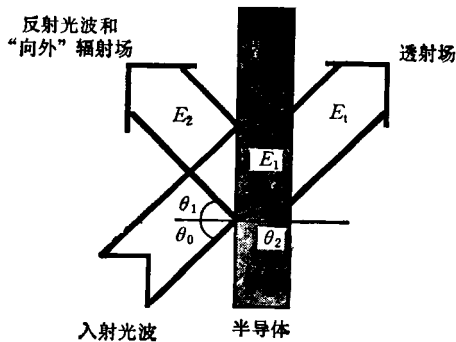


图 1

对于光整流效应, 顾名思义, 是指由光波在非线性介质中产生的直流电极化强度。这个效应是由伍德 (Ward) 等^[4]首先发现的。光整流的基本原理来自二阶非线性极化强度^[5]

$$P^{(2)}(0) = \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) : E(\omega) E^*(\omega),$$

其中 $E(\omega) = E_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$, $\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$ 为非线性极化系数张量, 其张量元为 $\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$ 。光整流效应的强弱取决于非线性极化系数 $\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$ 。在非吸收介质中, $\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$ 与电光系数 r_{ijk} 的关系为

$$\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega) = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_{ii}^{(1)} \epsilon_{jj}^{(1)}}{4} r_{ikj} \quad (\text{SI制}).$$

当光脉冲入射到晶体中后, 在晶体内激发了一个随时间变化的极化场, 从而产生极化电流, 其强度与极化场对时间的变化率成正比, 即

$$J_p \propto \frac{\partial P}{\partial t}.$$

该极化电流使晶体产生电磁辐射, 在远场近似

的情况下, 辐射场幅度为

$$E_r \propto \frac{\partial J_p}{\partial t} \propto \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}.$$

一般说来, 在半导体的光致电磁辐射中, 上述两种机理是同时并存的, 只是它们在不同的实验条件下各显其优势而已。例如, 当入射光子的能量大于半导体的禁带宽度时, 光生载流子在表面场的作用下的加速运动或极化和光整流效应对光致电磁辐射都有贡献。而当入射光子的能量小于晶体的禁带宽度时, 光整流将在光致电磁辐射中起主导作用。当入射光子的能量接近于晶体的禁带宽度时, 对于光整流效应, 由于二阶非线性极化系数的色散所引起的共振现象, 会导致二阶非线性极化系数的剧变及反相。

另外, 当入射光垂直入射到晶体上时, 在沿光束传播的方向上, 我们只能观察到光整流对光致电磁辐射的贡献。这是因为对光生电流来说, 光生载流子(电子-空穴对)的运动速度远小于光速。我们可将电子空穴对近似为偶极子^[6], 在这种偶极近似下, 辐射场可表示为^[7]

$$E_r \propto (\hat{n} \times \mathbf{p}) \times \hat{n},$$

其中 \hat{n} 为晶体表面法线。因此, 在与晶体表面垂直的方向上, 观察不到光生电流产生的电磁辐射。而当光脉冲以某个角度入射到晶体上时, 我们就能同时观察到光整流和光生电流对光致电磁辐射的贡献。

二、实验光路及探测技术

如图 2(a)所示, 我们用一个由氩离子激光器泵浦的掺钛蓝宝石激光器作为锁模超短脉冲源。该蓝宝石激光器每秒钟可输出 7.6×10^7 个脉冲, 单个脉冲的能量大于 10^{-8} 焦耳, 宽度小于 200fs ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$), 波长可在 700nm 到 $1\mu\text{m}$ 之间调节。一块分束器将光束一分为二, 反射光和透射光的比率为 0.05:0.95。我们用其中较强的一束光作为激发光, 使其通过一个时间延迟器, 并经振幅调制后照射到被测样品上激发电磁脉冲, 其光斑直径约为 4mm。而较弱的

一束光被用作光导探测器的触发光。

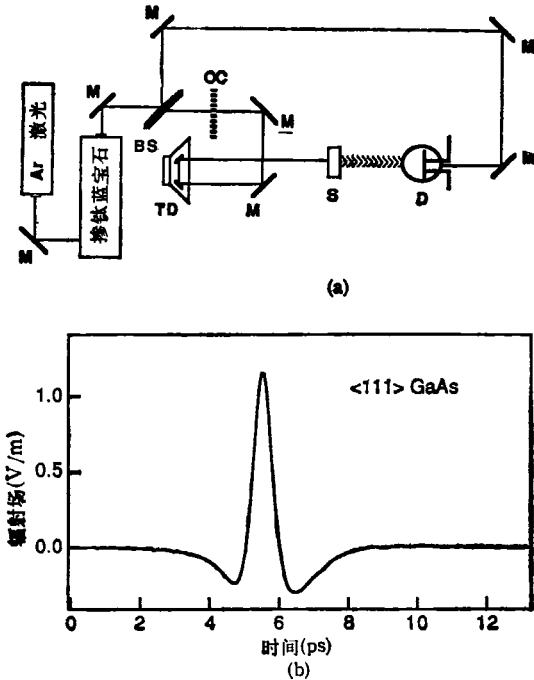


图2 (a) 实验光路示意图, M 是反射镜, BS 是分束器, OC 是振幅调制器, TD 是时间延迟器, S 是实验样品, D 是探测器;
(b) <111> 砷化镓的光整流辐射波形(光脉冲垂直入射的情况)

我们所用的探测器是一个光导半波天线^[4](又称为 Hertzian dipole), 它是制作在以三氧化二铝作衬底并长有一层经辐射损伤的硅材料上。其光导结构的线度为 $10\mu\text{m}$ 。光脉冲在晶体表面产生的电磁辐射场通过一个用高阻抗硅制成的透镜会聚到光导探测器上。当电磁脉冲到达探测器时, 在探测器上产生一个瞬间电压, 如果与此同时, 作为光导探测器触发光的激光脉冲也到达探测器, 触发光所激发的光载流子就形成可被记录的光导电流。通过测量电流, 并改变两束激光脉冲的时间差, 电磁辐射的波形(如图2(b)所示)就可被记录下来。另外, 由于光导探测器对电磁辐射的偏振方向敏感, 因此, 我们所记录的只能是电磁辐射在光导探测器形成光载流子方向上的分量。

三、光致电磁辐射应用举例

1. 掺杂半导体

光生电流产生电磁辐射的一个典型的例子就是掺杂半导体^[5]。由于 n 型和 p 型半导体表面耗尽场的方向相反, 使得光生载流子的运动方向相反, 即光生电流的方向相反。因此, 光致电磁辐射的极性也相反。图3是 n 型($n \approx 10^{18}/\text{cm}^3$)和 p 型($p \approx 10^{18}/\text{cm}^3$)砷化镓(GaSb)表面产生的辐射场。由于 n 型和 p 型半导体表面静电场的强度和耗尽层宽度不同, 导致了其辐射场振幅和波形的差别。p 型半导体与 n 型半导体比较, 其表面场较小, 耗尽层较窄, 因此其辐射场就较弱, 但速度较快。

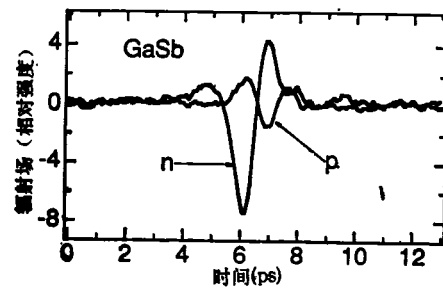


图3 n 型和 p 型砷化镓的光致电磁辐射波形

通过比较不同掺杂浓度的 n 型和 p 型半导体表面场的强度和极性, 我们发现: 对于较高的掺杂浓度, 由于导电表面对电磁波的吸收, 从而削弱了辐射场, 晶体对电磁辐射的吸收系数与掺杂浓度的平方根成正比。另外, 瞬态电流的迁移率也与掺杂浓度有关。

2. 电光晶体——钽酸锂

在光脉冲正入射的情况下, 沿光传播方向探测到的电磁辐射只来自于光整流效应, 因为光生电流产生的电磁辐射沿电流方向(垂直于晶体表面)的分量为零。

如图4表示, γ 切割的钽酸锂(LiTaO_3)晶体的光整流辐射随方位角的变化(极轴沿 γ 方向), 其中实心点及空心圈分别表示入射光脉冲的偏振方向平行于和垂直于晶体表面的实验数据。钽酸锂属于 $3m$ 点群, 它有四个独立的非

零非线性极化张量元: $d_{15}, d_{22}, d_{31}, d_{33}$. 根据非线性光学理论计算可知, 与光整流对应的非线性极化强度 P_p (光偏振平行于晶体表面) 和 P_s (光偏振垂直于晶体表面) 在探测器方向上的分量分别为

$$P_p = \frac{1}{2} [(d_{31} + 3d_{33} + 2d_{15}) \sin \varphi + (d_{31} - d_{33} + 2d_{15}) \sin 3\varphi] EE^*,$$

$$P_s = \frac{1}{2} [(3d_{31} + d_{33} - 2d_{15}) \sin \varphi + (-d_{31} + d_{33} - 2d_{15}) \sin 3\varphi] EE^*,$$

其中 E 为入射光场, φ 为方位角(起始于 x 轴). 图 4 中的实线是与实验数据归一后的理论曲线. 两者极为相符. 从理论曲线上, 我们可以得到 $\sin \varphi$ 与 $\sin 3\varphi$ 的系数比值, 从而可得到那些非零非线性极化张量元之间的关系. 这个方法对获得那些未知的非零张量元是极其有用的.

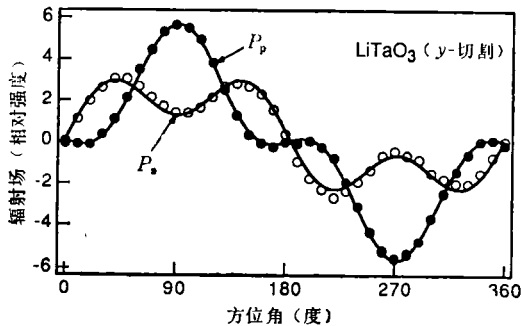


图 4 钽酸锂晶体的光整流辐射随方位角的变化

3. 砷化镓的电光特性

砷化镓 (GaAs) 属于 $\bar{4}3m$ 点群, 它只有一个独立的非零非线性极化张量元 d_{14} . 对 $\langle 111 \rangle B$ 取向的砷化镓, 可由非线性光学理论计算出. 与光整流相应的非线性极化强度 P_p 和 P_s 在探测器方向上的分量, 即

$$P_p(0; \omega, -\omega) = -P_s(0; \omega, -\omega) \\ = \frac{4}{\sqrt{6}} d_{14}(0; \omega, -\omega) \cos(3\varphi) EE^*,$$

其中 φ 是方位角{起始于 $[11\bar{2}]$ 方向}.

图 5(a) 是 $\langle 111 \rangle B$ 取向的砷化镓的光整流辐射随方位角的变化(极轴沿 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向). 实心点

及空心圆分别表示入射光平行和垂直于晶体表面时的实验数据, 实线是与实验数据归一的理论曲线. 实验数据的三度对称性反映了砷化镓在 $\langle 111 \rangle$ 取向时的三度对称性. 图 5(b) 是 $\langle 111 \rangle B$ 取向的砷化镓在不同入射光子能量下的实验数据, 两组数据都是三度对称的, 但它们的极性相反. 这是由于这两种入射光子能量不同, 一种是大于晶体的禁带宽度, 另一种是小于晶体的禁带宽度. 在与禁带宽度相近的能量区域, 由于二阶非线性极化系数的色散与共振, 导致了非线性极化系数在禁带能量附近反相. 图 6 是在光脉冲垂直入射的情况下, $\langle 111 \rangle$ 砷化镓的光整流辐射场随入射光子能量的变化. 它清楚地显示了二阶非线性极化系数在禁带能量附近的共振效应及由此所引起的反相.

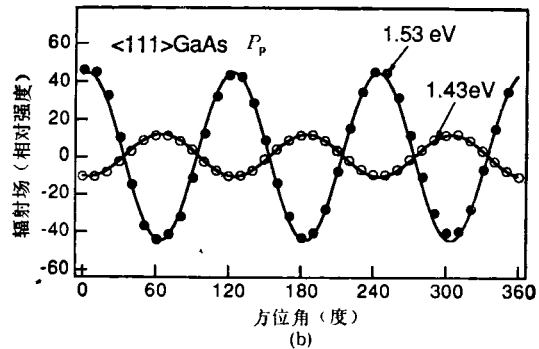
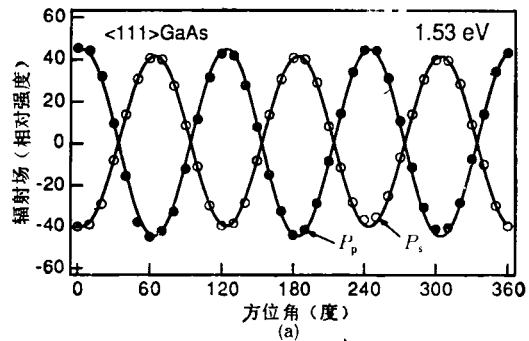


图 5 (a) 在不同入射光偏振下, $\langle 111 \rangle$ 砷化镓的光整流辐射场随方位角的变化; (b) 在不同入射能量下, $\langle 111 \rangle$ 砷化镓的光整流辐射场随方位角的变化. 两组数据的极性相反

对于 $\langle 100 \rangle$ 取向的砷化镓, 计算结果表明, 在正入射的情况下, 沿光入射方向与光整流相

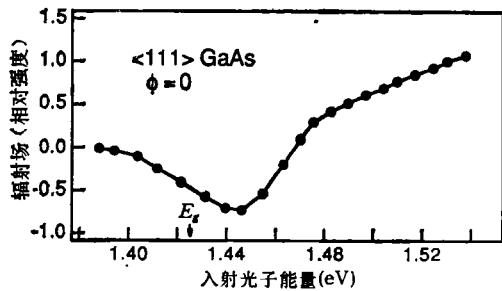


图6 光脉冲垂直入射时,<111>砷化镓的光整流辐射场随入射光子能量的变化

应的电磁辐射为零,实验结果也证实了这一点.

光致电磁辐射为研究晶体表面或界面提供了一个新的检测方法.通过分析光致辐射场的变化,可估计出晶体的取向、对称性和掺杂浓度

等,甚至还可估算晶体的二阶非线性极化系数.这种检测技术的主要特点是速度快,并无需与被测样品接触,因此有广阔的应用前景.

- [1] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, (1975), Chap. 18.
- [2] X.-C. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 1011.
- [3] X.-C. Zhang et al., *Springer Ser. Chem. Phys.*, **53** (1990), 198.
- [4] M. Bass et al., *Phys. Rev. Lett.*, **9**(1962), 446.
- [5] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, (1984), Chap. 5.
- [6] X.-C. Zhang, and D. H. Auston, *J. Appl. Phys.*, **71-1**(1992), 326.
- [7] J. D. Jackson 著,朱培豫译,经典电动力学,人民教育出版社,(1978).
- [8] P. R. Smith et al., *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-24**(1988), 225.

有机固体与分子电子学

朱道本 刘云圻

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

有机固体发展的长远应用目标之一是分子电子学,目前分子电子学仍处于有机固体的基础和基础研究阶段.本文综述了有机导体和超导体、有机铁磁体和有机非线性光学材料的研究现状.并对分子电子学发展的相关技术,如 Langmuir-Blodgett 膜技术、有机分子束外延生长技术和纳米技术以及正在研究中的有机电子、光电子器件,分子器件作了简单介绍.

Abstract

One of the long-term application objectives for the development of organic solids is molecular electronics. At present, molecular electronics is still at the stage of basic research and applied basic research of organic solids. In this review, the current researches on organic conductors, superconductors, organic ferrimagnets and organic non-linear optical materials are summarized. Some techniques related to the development for molecular electronics, for example, Langmuir-Blodgett film, organic molecular beam epitaxy and nano-technique as well as organic electronic, photoelectronic devices and molecular devices are also introduced briefly.

经过二、三十年的研究与积累,有机固体已发展成为范围广泛,学科互相交叉渗透,应用前景广阔,发展比较成熟的重要研究领域.目前

的有机固体主要包括:有机半导体、导体、超导体、导电性高分子、有机光导体、有机非线性光学材料、有机铁磁体、光色互变材料、以及生物