

超快光声光谱技术的进展和前景*

潘新宇 龚旗煌

(北京大学物理系 人工微结构和介观物理国家重点实验室 北京 100871)

摘要 回顾了超快光声光谱学的发展过程并介绍了各种测量手段,论述了文章作者建立的飞秒时间分辨的光声光谱系统的工作原理及实验结果,并展望了超快光声光谱学的未来发展方向和应用前景.

关键词 光声光谱 相干声子,飞秒激光 超快过程

PROGRESS AND PROSPECTS OF ULTRAFAST OPTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

PAN Xin-Yu GONG Qi-Huang

(State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The development of ultrafast optoacoustic spectroscopy is reviewed. Our femtosecond optoacoustic photodeflection spectroscopy system and experimental results are presented. The applications and future prospects of ultrafast optoacoustic spectroscopy are discussed.

Key words optoacoustic, coherent phonon, femtosecond laser, ultrafast process

1 引言

近年来皮秒和飞秒超短激光脉冲技术取得了飞速发展.利用自锁模技术,人们已经获得了脉宽为 4.5×10^{-15} s 的超短激光脉冲,也就是说脉冲宽度已小于两个光波振荡周期.这一技术的成熟应用为超短声脉冲物理研究和技术应用的发展提供了崭新的手段.一个脉宽为 $\tau_a \approx 10^{-12}$ s 的超短声脉冲所对应的空间尺度为 $L_a \approx c_a \tau_a \approx 5 \times 10^{-9}$ m = 5nm(其中 c_a 是声速),这个长度只比固体晶格常数大一个量级.因此产生超短声波脉冲及相关的探测和物理研究引起了人们极大的兴趣.超短声波脉冲将为研究纳秒和皮秒时域内的各种电子学、化学和生物科学中的超快现象提供新的技术手段.随之诞生了超快光声光谱学研究.例如对半导体中与载流子强相互作用的相干声子的研究对于揭示载流子的完整的弛豫过程有重要的意义.低维材料如超晶格、量子阱、量子线等结构对载流子的限制作用所带来的新现象也是超快光声光谱学研究的热点之一.近年来有关研究主要集中在利用超短激光脉冲激发声波的过程以及寻找更快和更有效的光声转换机理.此外,超短声波在金属和半导体以及各种新的材料如超导体、导电

聚合物、量子结构等介质中的传播特性也是重要的研究内容.从物理学的基本观点来看,超短声脉冲和物质的相互作用涵盖了整个声波频谱的范围,可以用来研究如声子子系统的特性,以及声子子系统和电子子系统相互作用的各种现象.总之,超快光声光谱学研究涵盖了许多领域,如声电子学、光声学、磁声学等的基本物理过程.此外,它还是研究材料的损伤形成原因以及缺陷的转移等现象的重要手段.

产生超短声脉冲的机理有很多种,其中最常见的是通过光的吸收后产生的热弹性机理和电子形变机理.热弹性机理是当样品表面层吸收光能后,部分光能量转换为热能,使样品的温度升高和体积膨胀,并由于热膨胀,使样品表面发生形变和位移,从而产生声波.由于热量的传播比较慢,所以由此产生的声脉冲的脉宽一般比较长.更短的声脉冲可以在电子形变机理作用下得到.电子形变机理作用原理如下:晶格的弹性势能在吸收光之后会发生改变,因为一部分紧密联系的载流子从相互联系的状态(价电子)转变成联系较小的状态(自由电子),这个过程将导致晶格的扩张或收缩,这种形变的产生是瞬态

* 国家重点基础研究(973)项目(批准号:G199075207);国家自然科学基金(批准号:19884001,10104003,90101027)资助项目
2002-01-14 收到初稿,2002-03-05 修回

的和光激发产生电子-空穴对同步.光学激发声脉冲的方法几乎在激光器发明之后就得到了实现. White 成功地实现了用红宝石激光器的光束在热弹性机理下的声脉冲的激发(脉宽为 $10\mu\text{s}$)^[1]. 在实验中为了激发超短声脉冲,人们使用了脉宽为 70ps 的激光脉冲(波长为 $1.06\mu\text{m}$, 能量为 $1-10\text{mJ}$)^[2]. 他们观察到的声信号的宽度取决于样品的材料,从 0.5ns 到 0.75ns 不等.

电子形变机理是由光激发的载流子空间-时间上的不均匀分布造成的,所以这种机理又被称为浓度形变机理.该机理理论上可用形变势能 d 来描述.在各向同性的介质中,形变势能 d 是当介质发生单位体积的形变时($dV/V=1$)自由载流子的能量的变化值.在半导体中,电子-空穴对的复合时间随着自由载流子浓度的提高呈非线性缩短.通过合理控制自由载流子组成的等离子体浓度的空间和时间的分布,可以将声脉冲的脉宽缩短到 1ps 量级. Gauster 等人首次在硅中观察到由电子形变机理激发的声脉冲^[3]. 分辨热弹性机理和电子形变机理的方法很简单,因为电子形变机理会导致晶格收缩(硅的形变势能 $d > 0$),而晶格受热只会导致它膨胀. 1995年, Wright 等人首次用飞秒激光在硅材料中研究了电子形变机理激发声脉冲的过程^[4]. 他们探测到的声脉冲的脉宽大约为 500fs , 对应的样品表面反射率变化的相对值为 10^{-3} . 由于实验的信噪比不高,所以他们并没有能够精确地记录下声脉冲的形状.

2 近年来研究成果概述

作为超快光声学研究中一个重要的课题,建立有效的手段测量声脉冲的脉宽和形状是深入研究的基础.近年来这个方向的研究主要集中在美国、日本和西欧,而且有关工作报道的数量并不多,这从另一方面说明了超快光声学在实验技术上存在着相当大的困难并且很复杂.超快声脉冲的检测手段可以分为两大类:接触式和无接触式.接触式的检测技术是将压电换能器放置在样品的表面上,压电换能器把声脉冲信号转换为电信号以供进一步处理.另一种接触式测量方法是电容式的^[5].它利用的是板片间距可变的电容器的工作原理,电容器的一个板片粘在要研究的样品的表面上.在工作^[6]中,研究人员报道他们可以测得的由声波引起的表面微小位移是 0.1pm , 对应的电容相对改变值为 10^{-9} . 接触式测量

法具有很高的灵敏度,但是它们的时间分辨能力却受到压电换能器等探测器件的性能所限制,因而它们并不能完全真实地重现脉宽短于 1ns 的超短声脉冲的波形.无接触式的探测方法则克服了这个问题,所以近年来随着越来越短声脉冲的获得,无接触式的探测方法得到了飞速发展,其中之一是干涉仪法.在该方法中,待测量样品的反射表面被作为迈克耳孙干涉仪的一个镜面,另一个镜面放在压电转换器上.另外,激光引起形变的表面会改变入射的探测光束的相前(phase front),取决于形变方向这个效应会造成探测光束的聚焦或是散焦.这个效应在工作中被用来探测在半导体材料光滑的表面上的纳秒表面波^[7].声脉冲引起的样品表面层的形变会改变材料的介电系数和折射率,折射率的改变导致光的反射率随之变化.我们可以通过测量从表面反射的探测光束的光强来得到样品反射率的变化规律,从而得到表面形变的信息.这种无接触式的测量方法已成功地在 SiO_2 和 Ge 的薄膜中探测到了十几个皮秒左右的声脉冲^[8].

除此之外,还有一种常用的无接触式的探测方法——偏转法.它的工作原理是:由于样品表面出现声脉冲而导致表面产生微小形变,从表面反射出去的探测光会由于这个形变的存在而发生一个很小角度的偏转,记录下这个偏转角度,就可以得到样品形变和声脉冲的信息.无接触式的偏转法由 Boccara 和他的合作者们首次采用^[9].他们用此方法探测了样品表面的热弹性形变.测量表面微小形变的精度由激光束空间抖动引起的噪声所限制,大约为 $4 \times 10^{-4} \text{nm}/\text{Hz}^{1/2}$. 1988年, Rothenberg 在硅表面使用偏转法测量了皮秒激光脉冲产生的超快声波^[10].他们测得的最大的表面位移是 $h_{\text{max}} \sim 0.05\text{nm}$, 精度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{nm}/\text{Hz}^{1/2}$. 1992年, Wright 和 Kawashima 研究了铬和钼薄膜中的皮秒声波振荡^[11].他们改进了抽运-探测实验系统,使用了更高频率调制的检测方法.他们实验中的测量频率提高到 5MHz ,这使得探测精度达到了 $1.5 \times 10^{-4} \text{nm}/\text{Hz}^{1/2}$.同时时间分辨率为 1ps .系统的精确度基本上只受到光电流的散粒噪声的限制,测得的最大表面位移是 $3 \times 10^{-3} \text{nm}$.

超快光声光谱产生和研究的另一个重要的工作是 Devos 和 Lerouge 于 2001 年报道的^[12].他们利用测量镀在硅基底上的钨薄膜的反射率瞬态变化的技术研究了飞秒激光波长对产生的皮秒声脉冲形状的影响.如图 1 所示,随着所使用的激光的波长从 750nm 到 920nm 的变化,他们所观察到的声脉冲的

波形和脉宽都发生了很大的变化. 他们的实验结果和以压电 - 光学常数 (piezo-optical constants) 的改变为基础的热弹性机理模型符合得很好. 他们进一步证实了这个现象是和探测过程相关的, 也就是说, 随着探测光波长的变化, 材料的压电 - 光学常数变化, 从而导致探测到的声脉冲的波形和脉宽发生变化. 作者认为这个现象和压力波调制波谱学有类似之处, 可以为皮秒超声学提供新的研究手段.

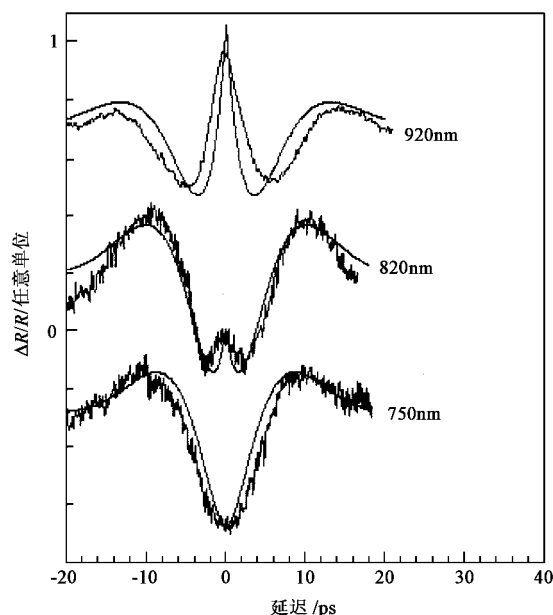


图 1 激光波长对探测到的皮秒声脉冲的形状的影响^[12]

3 相向探测式飞秒光声光谱技术及在单晶锆里的实验^[13]

目前在超快光声光谱分析领域内, 普遍使用的是抽运光和探测光从同一方向入射到样品上的方法, 测量的是由抽运光引起的探测光在样品上的透过率或是反射率的变化. 这种同向探测技术在使用偏转法测量声波引起的表面微小位移时存在着一定的缺陷, 因为抽运光和探测光在样品表面上相互作用时, 实验所得的偏转信号内可能包含多种物理过程的贡献, 不是一个纯的由光脉冲激发的声波波形. 为了克服这个缺陷, 在上述 Rothenberg 和 Wright 的实验的基础上, 潘新宇等人建立了一套皮秒相向探测式光声光谱系统^[14]. 这套系统与以前工作不同之处在于, 抽运光和探测光分别位于样品的前表面和后表面, 从而可以有效地避免两束光在表面上的相互作用, 得到的信号是真实可信的声脉冲的波形. 该实验测量所达到的精度为 $0.1\text{pm}/\text{Hz}^{1/2}$.

近期, 我们把相向探测式方法和飞秒激光相结合, 发展并优化了高灵敏度的相向探测式飞秒光偏转波谱技术. 通过实验, 我们首次探测到单晶锆薄片内超快的相干声子激发和传播过程. 如图 2 所示, 我们的光源是钛蓝宝石飞秒激光器, 其输出的激光束的波长为 830nm , 脉宽 120fs , 重复频率为 76MHz , 激光的平均功率为 1W . 经过分束镜分成抽运光和探测光两路. 抽运光经过一个数字延迟线, 然后由一个机械斩波盘以 1200Hz 的频率斩波, 由一个焦距为 10cm 的透镜聚焦到样品的前表面; 探测光由另一个焦距为 6cm 的透镜聚焦到后表面. 抽运光脉冲在样品的前表面激发等离子体, 等离子体通过电子形变机理和固体的晶格相互作用, 产生超快的声脉冲. 声脉冲向后表面传播, 到达时引起后表面很微小的形变, 使反射的探测光产生一个很小的角度偏转, 这个偏转角度和表面形变量成正比. 我们用位敏探测器 (PSD) 来测量这个角度的微小改变, 然后传入锁相放大器, 最后输出信号到计算机进行数据处理, 就可以记录下一个声脉冲完整的波形.

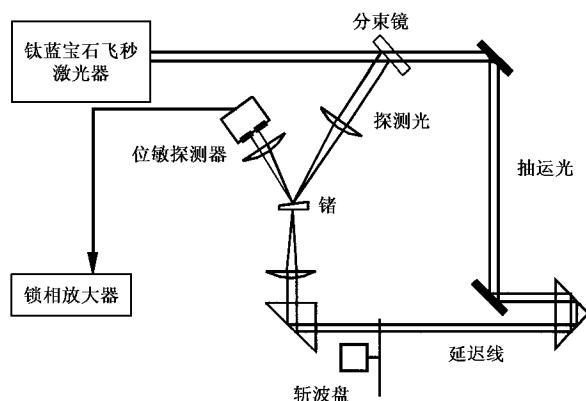


图 2 相向探测式飞秒光声光谱实验装置图

实验中得到的一个典型的声信号如图 3 所示, 其中点线是实验结果, 实线是理论拟合, 虚线是等离子体没有超声传播情况下的理论曲线. 通过对所得的声波波形的分析和拟合, 我们证实了电子形变机理是主要的激发声脉冲的原因. 我们发现声脉冲前沿的脉宽 (如图 3 中 T 所示, 取信号最大值半高处的脉宽) 是由抽运光激发的等离子体的扩散速度决定的, 由拟合得到的等离子体的扩散系数 $D = 45\text{cm}^2/\text{s}$. 根据扩散速度公式 $V_D = \alpha D$, 可以得到该速度和纵向声速的关系 $M = V_D/c_s \approx 3.2$, 这里 α 是抽运光在样品表面的吸收系数. 电荷载体能否超声运动的问题一直是凝聚态物理的一个重要研究内容,

以前用皮秒激光在锗里测得等离子体扩散速度超过纵向声速的 1.5 倍^[14], 现在用飞秒激光测得的是 3.2 倍, 更明确地为电荷载体能超声运动提供了一个有力的证据.

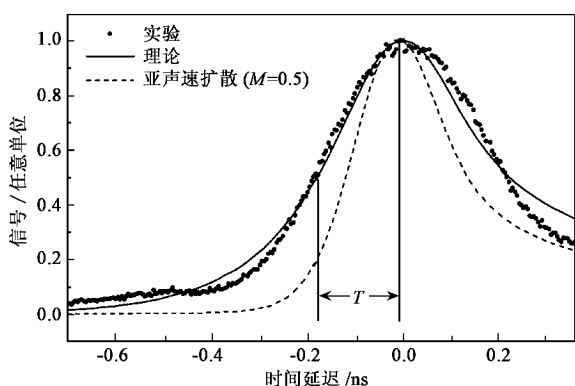


图 3 飞秒光声试验结果与理论拟合

4 超快光声光谱技术的发展前景及展望

纳秒和皮秒量级的声脉冲由于它们具有超快时间分辨的特性, 已经广泛地应用在很多领域. 利用超快光声光谱技术, 人们已经可以激发频率很高的声波, 这样的声脉冲非常适合用来研究薄膜的特性. 皮秒声脉冲已经被用于在通常技术无法达到的频段内对薄膜等材料进行了厚度测量、声速测量和衰减测量. 超快光声光谱技术同样成功地应用于研究多层介质的弹性性能、电子扩散和金属里的电子-声子耦合等方面^[15].

例如热弹性机理产生的超短声脉冲被用在不均匀介质的光声断层摄影上. 在 Karabutov 等人的工作中^[16], 他们发明了一种方法, 可以根据声脉冲的脉宽来计算样品的光吸收系数. 超短的声波脉宽可以提供很高的测量精确度, 他们的测量范围是 $1-500\text{cm}^{-1}$. 而且他们还发明了一种算法, 可以根据声波的形状来推算出待测样品中吸收系数的空间分布, 从吸收系数的分布又可以进一步推算出产生吸收的物质小颗粒在空间的分布情况. 这种方法可以应用到生物学、医学和化学等领域中.

此外, 超快光声光谱技术在精密测量中具有诱人的应用前景. 当前高科技领域内各种器件的尺寸越来越小, 从而在技术上需要进行具有越来越高的

精确度的监控. 在这些监控中, 样品厚度的精密测量占据了非常重要的地位. 近年来, 在微电子工业里广泛使用的 PULSE 方法, 是一种皮秒超声波激光声纳技术, 它被用来测量单层或多层的金属膜厚度, 测量范围从 20nm 到 $5\mu\text{m}$ 不等. 但是这种技术的缺点是待测样品的表面至少有一层镀层, 从而才能使得光激发的声脉冲能从两种不同介质的分界面反射回来, 通过对反射的声波记录得到厚度的数据. 这种方法存在着不能够对单层半导体等材料进行测厚的缺点. 以飞秒光声光谱分析技术为基础, 可以设计一种全新的精确测厚技术, 这种技术不仅可以对单层样品测厚, 而且方法简单, 容易实现, 应用范围很广, 灵活多用, 不需在样品表面镀层, 精度又很高, 解决了 PULSE 技术所碰到的难题. 另外可以使用高频的电光或是声光调制器, 把激光束调制在 MHz 的频段内. 在这个频段内, 激光束带来的噪声会大大降低, 降低到散粒噪声的水平. 此时, 由于实验平台等引起的机械噪声以及由激光束在空间的抖动引起的噪声等都可以有效地消除. 所以这种高频调制可以大幅度地提高实验测量的信噪比, 这就意味着我们可以测量到更加微小的样品厚度差异, 测量样品厚度时可以达到更高的精确度.

参 考 文 献

- [1] White R M. J. Appl. Phys. ,1963 34 2123
- [2] Sessler G M *et al.* Appl. Phys. ,1985 58 :119
- [3] Gauster W B *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1967 18 :1058
- [4] Wright O B *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1995 66 :1190
- [5] Dieulesaint E *et al.* Elastic Wave Propagation. North-Holland : Elsevier ,1989
- [6] Gauster W B *et al.* Rev. Sci. Instrum. ,1966 37 :1544
- [7] Sontag H *et al.* IEEE UFFC ,1986 33 500
- [8] Wright O B. J. Appl. Phys. ,1992 71 :1617
- [9] Fournier D *et al.* Appl. Phys. ,1983 A32 :141
- [10] Rothenberg J E. Opt. Lett. ,1988 13 713
- [11] Wright O B *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1992 69 :1668
- [12] Devos A *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2001 86 2669
- [13] Pan X Y *et al.* Chin. Phys. Lett. ,2001 18 979
- [14] Chigarev N V *et al.* Phys. Rev. B (Rapid Communication) ,2000 , 61 :15837
- [15] Tas G *et al.* Phys. Rev. B ,1994 49 :15046
- [16] Karabutov A A *et al.* Appl. Phys. B ,1996 63 545