

玻璃掺杂量子点的倍频效应产生的理论研究

韩聚广 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 应用统计理论和量子力学理论对量子点掺杂的倍频效应产生的机制与量子点倍频光的电极化率与量子点的尺寸大小的关系进行了理论研究, 结果较好地解释了实验所观察到的规律。

关键词 量子点, 倍频产生

1 引 言

量子点是一个零维的半导体或金属等的簇(cluster), 其直径小于激发玻尔半径的二倍, 并且远小于光的波长。量子点的表面原子富集和量子尺寸效应不仅影响它本身的化学性质, 例如光催化等方面的性质, 而且也影响了物理性质, 例如它是较好的非线性光学材料^[1~4], 量子点不仅能够产生三倍频光^[2], 而且也能够产生倍频光, 并且可用其产生的倍频光来监测合成过程中量子点尺寸的大小, 因而量子点非线性光学效应的产生具有重要的意义^[1]。为了产生获得较大的非线性转换效率, 许多实验研究工作利用玻璃作为载体已经将 CuCl、CuBr、AgX (X = Cl, Br, I)、CdS、CdSe、CdTe、CdS_xSe_{1-x} 和 BiS₂ 及其金属微晶掺入硅酸盐和硼硅酸盐玻璃之中和 Sol-Gel 玻璃之中^[3], 并对其非线性光学效应进行了实验研究, 而理论方面的研究工作却报道得很少^[2]。

近来 Singer 和 Kuzyk 等^[5]对电场和机械压力作用下的有机分子取向非中心对称情况下的倍频光产生的理论进行了研究, 这种理论不仅适合于高压静电场情况下的有机分子产生倍频光, 而且适合于解释静外场作用下能够发生取向和极化的无机分子薄膜和材料。Hache 等人第一次对金属量子点的三倍频产生的理论进行了研究^[2], 并导出了 $\chi^{(3)}$ 与量子点尺寸的关系, 这种理论模型给出了电极化率强度估计的理论基础, 较好地解释了 $\chi^{(3)}$ 与量子点尺寸的关系的实验现象。然而, 量子点形式上存在中心对称, 理论上不应产生倍频光, 在无静外场的作用下, 其倍频光是怎样产生的呢? 为了从理论上认识量子点的倍频光产生的机制, 本文用统计理论和量子力学理论, 根据量子点的表面原子富集的结构特点, 用比较简单而又直观的理论模型, 对量子点倍频效应产生的机制和量子点倍频效应产生与量子点尺寸大小的关系进行了研究, 从理论上解释了倍频光产生的机制及与尺寸的关系。

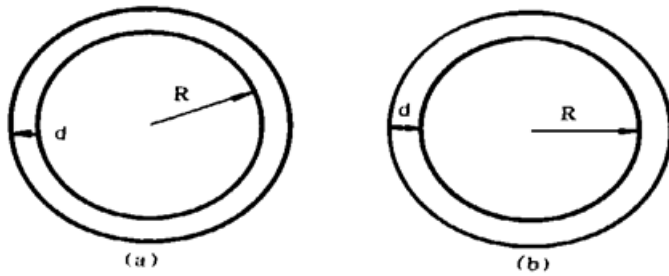
2 理论模型

玻璃是一种各向同性的材料, 内部的结构和分布决定了非晶态固态物质是无规律性的, 由于玻璃仅作为一种载体, 本身以及与量子点的接触面对倍频效应没有贡献, 而倍频效应主要是量子点所产生的, 因而决定研究其内部的掺杂量子点的分布与其倍频光的产生的问题要借助于统计物理来将宏观和微观联系起来。

由于量子点在玻璃之中的分布是随机的, 其分布函数可以表示为

$$G(\Omega) = \frac{\exp(-U_T/kT)}{\int \exp(-U_T/kT) d\Omega}$$

式中 $U_T = U_E + U_P$, U_E 是由于极化场而产生的势, U_P 为轴向力所产生的势。在无外场和轴向力作用下, $G(\Omega)$ 为常数。



由于量子点的尺寸效应和大部分原子分布于量子点表面的特点, 使得量子点具有较大的表面积和体积比, 表面层原子的分布同时受到玻璃载体的影响。把每个量子点看作一个球, 因而在激光场的作用下, 分布于量子点的表面层以离子键结合的原子发生极化, 产生极

化偶极层, 使得本来具有中心对称的量子点变成非中心对称, 并产生比较强的表面倍频效应^[6], 如图 1(a)、(b) 所示。同时产生的表面倍频光和基频光共同诱导作用于量子点体内, 产生体效应的倍频效应。

对于整体产生的二阶非线性极化可以表示为

$$P_i(t) = \chi^{(0)} + \chi_j^{(1)}(t) E_j(t) + \chi_{jk}^{(2)}(t) E_j(t) E_k(t) + \dots \quad (1)$$

而量子点产生的二阶非线性极化可表示为

$$p_i(t) = \mu_i + \alpha_j(t) F_j(t) + \beta_{ijk}(t) F_j(t) F_k(t) + \dots \quad (2)$$

其中 $F_M(t)$ 为局域电场, μ_i 为基态偶极距, $\alpha_j(t)$ 为线性电极化率, $\beta_{ijk}(t)$ 为二阶电极化率。

假如量子点与玻璃的作用不强, 以及量子点之间的相互作用不强, 即在玻璃之中量子点的掺杂浓度不大时, 则宏观和微观效应可以用下面的关系相联系

$$P_i(t) = N \langle p_i(t) \rangle_i \quad (3)$$

根据文献[1]和本文的理论模型, 因泵浦场的作用, 使量子点表面形成一个无中心对称的偶极层, 因而反对称的表面激发产生的倍频信号不会消失, 因而存在关系

$$\langle \beta_{ijk} \rangle_{ijk} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\phi \sin\theta d\theta d\psi a_{il} a_{jl} a_{kl} \beta_{ijk} G(\theta) \quad (4)$$

a_{il} 是量子点框架旋转模式, 在各向同性材料中, 取泵浦场方向为 z 轴, 考虑到局域场的相关效应, 当量子点放入均匀场之中时, 有^[2]

$$f^{qi} = 3\epsilon_d / (\epsilon_m + 2\epsilon_d)$$

ϵ_d 和 ϵ_m 是介质和量子点的介电常数, 则有^[5,6]

$$\chi_{333}^{(2)} \sim N f^{\omega_3} f^{\omega_2} f^{\omega_1} f^{\omega_0} \left[\beta_{zzz} \sum \mu \langle a_{il} a_{jl} a_{kl} \rangle + \beta_v \right] \quad (5)$$

其中 β_v 是激光诱导的量子点内部产生的倍频光, 对(5)式求和, 得

$$\chi_{333}^{(2)} \sim N f^{\omega_s} f^{\omega_p} f^{\omega_l} [\beta_{zzz}(-\omega_s, \omega_p, \omega_l) L_3(q) + \beta_v] \tag{6}$$

其中

$$q = \frac{\epsilon(n_{\infty}^2 + 2) \mu_z E_p}{n_{\infty}^2 + 2\epsilon kT} \tag{7}$$

其中, E_p 为局域极化场, ϵ 为介电常数, n_{∞} 为静态折射率, μ_z 为 z 方向的偶极矩, k 为玻尔兹曼常数。

考虑到量子点的尺寸效应对介电常数的影响, 而选用 Penn 的模型的计算结果^[8], 则对半径为 R 的半导体或金属量子点的介电常数与量子点半径的关系为

$$\epsilon_n = 1 + \frac{\epsilon_0 - 1}{1 + (\alpha/R)^l} \tag{8}$$

例如对于硅原子量子点而言, $l = 2$, 量子点的有效半径 $\alpha = 1.093 \text{ nm}$, 量子点材料的介电常数 $\epsilon_0 = 11.4$, 从(8)式可以看出, 介电常数随尺寸的变化, 间接地反应了尺寸效应对 $\chi^{(2)}$ 的影响, (6)式中 $L_3(q)$ 是三阶 Langevin 函数。

对于单介质表面偶极层的厚度 $d \leq R$ 或者 $d \ll R$ 时, 根据文献[6], 量子点单表面产生的倍频效应与体效应存在如下关系式

$$|\chi_e^{(2)}/\chi_b^{(2)}|^2 \approx |d/kR|^2 = |dN2\pi R|^2$$

即

$$|\chi_e^{(2)}|^2 \approx |dN2\pi R|^2 |\chi_b^{(2)}|^2$$

所以有

$$|\chi_e^{(2)}| \approx (dN2\pi R) \chi_b^{(2)}$$

同样有

$$\beta_{zzz} \approx \beta_v dN2\pi R \tag{9}$$

则(6)式变为

$$\chi_{333}^{(2)} \sim 2N f^{\omega_s} f^{\omega_p} f^{\omega_l} [1 + L_3(q)(dN2\pi R)] \beta_v \tag{10}$$

对于半径为 R 、密度为 ρ 、表面张力为 σ 的量子点模型, 由于泵浦场的作用和表面偶极层的形成, 大的量子点出现畸形, 对于偏离大小为 ζ 的表面能为

$$U = (h/2) \sqrt{\sigma l'(l' - 1)(l' + 2)/\rho R^3}$$

的量子点满足的方程为

$$(-h^2 \Delta/2M + U) \Psi = E \Psi \tag{11}$$

其中

$$U = \begin{cases} \infty, & r > R \\ U, & r < R \end{cases}$$

(11) 式的解的形式为 $|\Psi_{nlm}\rangle = C_{nlm} J_l(k_0, r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, 本征值为 $E_{nl} = (\alpha_{nl})^2 E_0$, 其中 $E_0 = h^2/2MR^2$ 是不依赖于 m 量子数的, 实际能级分布是复杂的, 为了简化当 $n \geq l$, 零球贝塞尔函数是通过反对称的公式 $\alpha_{nl} \approx (2n + l)\pi/2$ 给出, 径向部分的 r 矩阵元为

$$\int_0^{\infty} dr R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r) = 4\alpha_{nl}\alpha_{n'l'} / [\alpha_{n'l'}^2 - \alpha_{nl}^2] R = 4RE_0(E_{n'l'}E_{nl})^{1/2} / [E_{n'l'} - E_{nl}]^2$$

因而径向部分的动量矩阵元为

$$\bar{\pi} = e\bar{p}/M, \quad \pi_{nl'n'l'} = [4eRE_0(E_{n'l'}E_{nl})^{1/2}]/ih(E_{n'l'} - E_{nl})$$

其中

$$k_0 = [2ME/h^2 - (M/h) \sqrt{\sigma l'(l' - 1)(l' + 2)/\rho R^3}]^{1/2}$$

而球形量子点的三阶非线性电极化率^[13]

$$\chi^{(3)} \sim \frac{e^4 E_f^4 g(v)}{v} (1 - R/d_0)/R^3 M^2 h^5 \omega^7$$

其中

$$g(v) = v^{-1} \int_{1-v}^1 dx x^{3/2} (1+v)^{1/2}, \quad v = h\omega E_f$$

由于量子点表面层产生的倍频光和基频共同作用于量子点内部, 因此对量子点进行光诱导作

用,使内部产生光诱导极化,根据 Lawandy 等人的理论^[10],倍频光产生的大小满足关系

$$\chi_e^{(2)}(\omega, \omega) = \chi_e^{(3)}(\omega, \omega, 0, 0) E_{dc}$$

因而有

$$\chi_e^{(2)} \sim e^4 E_f^4 g(v) (1 - R/d_0) E_{dc} / R^3 M^2 h^5 \omega^7$$

由(10)式得 $\chi^{(2)} \sim [1 + d\mathcal{L}_3(q)/2\pi R] e^4 E_f^4 g(v) (1 - R/d_0) E_{dc} / R^3 M^2 h^5 \omega^7$ (12)

其中 $d_0 = d_0(E_f, \omega)$, E_f 为费米能级。

从(12)式可以看出量子点的倍频光的产生与量子点尺寸的关系为 $\chi^{(2)} \sim [1 + d\mathcal{L}_3(q)/2\pi R] (1 - R/d_0) / R^3 \sim 1/R^3$, 即随量子点的尺寸 R 而发生变化。当量子点尺寸 R 逐渐增大时, $\chi^{(2)}$ 逐渐减小。当 $R \sim \infty$ 时, 相当于大块的量子点, $\chi^{(2)} \sim 0$, 这与观察到的实验规律相一致。当然, $\chi^{(2)}$ 也与玻璃中量子点的掺杂浓度有关, 在这里就不再讨论。

结 论 通过以上的理论分析, 解释了量子点掺杂的倍频效应产生的机制并推出量子点产生的倍频光与量子点尺寸的 $1/R^3$ 的关系, 这个理论结果与实验观察到的规律相一致^[11]。

参 考 文 献

- [1] V. M. Akulin, E. Borsella, A. A. Nesterenko. Optical second-harmonic generation for size measurement of small spherical clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73** (9) ·1231~ 1234
- [2] F. Hache, D. Richard, C. Flytzanis. Third-order optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effect. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1986, **3**(12) ·1647~ 1655
- [3] E. A. Vogel, M. J. Webber, D. M. Krol. Nonlinear optical phenomena in glass. *Physics and Chemistry of Glass*, 1991, **32**(2) ·231~ 251
- [4] D. W. Knight, K. Clemenger, W. A. Heer *et al.*. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**(24) ·2142~ 2143
- [5] M. G. Kuzyk, K. D. Singer, A. Z. Zahn *et al.*. Second-order nonlinear-optical tensor properties of poled films under stress. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4) ·742~ 748
- [6] S. D. Purbin, Y. R. Shen. Two-photon dichroism studies of molecular-orientational distribution in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. (A)*, 1984, **30**(5) ·1419~ 1422
- [7] L. W. Wang, A. Zunger. Dielectric constants of silicon quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73** (21) ·1039~ 1040
- [8] J. F. Ward. Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 1965, **37**(1) ·1~ 6
- [9] Y. Li, K. Becker, F. M. Smith *et al.*. Size dependence of the third-order susceptibility of copper nanoclusters investigated by four-wave mixing. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(4) ·457~ 464
- [10] N. M. Lawandy. Light induced transport and delocalization in transparent amorphous system. *Opt. Commun.*, 1989, **74**(4) ·180~ 184

Theoretical Study on the SHG of Quantum Dot Doped in Glass

Han Juguang Jiang Zonghong

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 20180

(Received 15 August 1995; revised 4 December 1995)

Abstract In this paper, the second harmonic generation(SHG) and the influence of size effect on susceptibility of SHG of quantum dot doped in glass were studied by using statistical theory and quantum mechanics. The result agrees well with the experiment.

Key words quantum dot, second-harmonic generation