

doi: 10. 3788/gzxb20124105. 0586

球形 ZnS/CdSe/ZnS 核壳壳量子点的 三阶极化率参量相关特征

朱德权¹, 陈知红²

(1 安庆师范学院 物理与电气工程学院, 安徽 安庆 461000)

(2 孝感学院 物理与电子信息工程学院, 湖北 孝感 432000)

摘要:在有效质量近似下, 利用量子力学的密度矩阵理论, 采用无限深势阱模型导出了三层球型量子点的三阶非线性光学极化率(自聚焦)的解析表达式. 通过数值计算, 分析了 ZnS/CdSe/ZnS 球形核壳结构量子点的三阶极化率(自聚焦)与量子点尺寸和入射光频率之间的关系. 结果显示, 量子点尺寸增大时, 自聚焦效应三阶极化率(自聚焦)的峰值高度增大, 峰值位置红移. 本文的讨论为实验研究和实际应用提供了理论依据, 对于光电器件的研究和改进有参考价值.

关键词:量子点; 三阶极化率; 非线性光学

中图分类号: O436. 4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)05-0586-5

0 引言

自 1975 年 Esaki^[1] 等人首次提出量子线和量子点的概念以来, 人们对低维半导体的研究无论是在基础理论方面还是在应用开发方面都十分活跃^[2-5]. 在量子点结构中, 电子、空穴和激子在三维空间受限, 呈现具有分立能级的量子态, 使得它具有独特的物理特性, 如电子结构、运输性质和光学特性等. 特别是量子点体系作为人工可剪裁的材料, 与体材料相比有着显著的非线性光学效应, 而且其激发阈值也大大降低, 因此量子点体系的光学性质日益受到人们的重视^[6-9].

此前, 两层核壳结构非线性光学特性的研究较多^[10-12]. 本文对三层 ZnS/CdSe/ZnS 核壳结构半导体量子点的非线性光学过程进行了理论研究, 旨在揭示这些非线性光学效应的物理机理和规律, 为设计性能良好的量子效应器件提供理论依据和指导.

1 理论模型

考虑球形核壳结构量子点(中间核为 ZnS, 第一层壳为 CdSe, 第二层壳为 ZnS)是宽带隙包裹窄带隙再包裹宽带隙的球形核/壳/壳结构量子点. 在本文的研究中, 中间核区域和第二壳层的势能取作势能零点, 第一壳层势垒高度用 V_0 表示, 并假设量子点的外层空间的势能为无限大, 如图 1.

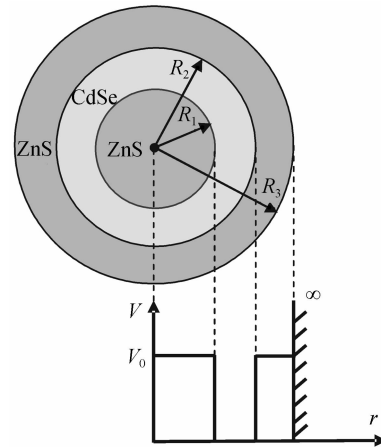


图 1 ZnS/CdSe/ZnS 球形量子点模型

Fig. 1 The model of a ZnS/CdSe/ZnS spherical quantum dot

在有效质量近似框架下, 系统的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = E\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (i=0, 1) \quad (1)$$

式中波函数的解为 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$,

对于球对称有 $V_i(r) = V_i(r)$, 薛定谔方程可简化为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_i(r) \right] \psi_{nlm} = E\psi_{nlm} \quad (2)$$

式中 m_i^* 是对应不同区域的电子的有效质量, 势能函数 $V_i(r)$ 对应量子点不同区域取不同的值, 它们分别满足关系

$$m_i^* = \begin{cases} m_1^* & (r \leq R_1, R_2 < r \leq R_3) \\ m_2^* & (R_1 < r \leq R_2) \end{cases} \quad (3)$$

基金项目: 国家自然科学基金(No. 10772001)资助

第一作者: 朱德权(1974-), 男, 讲师, 硕士, 主要研究方向为非线性光学. Email: zhudequan@aqtc.edu.cn

收稿日期: 2012-02-20; 修回日期: 2012-03-29

$$V_i(r) = \begin{cases} 0 & (0 \leq r < R_1, R_2 \leq r < R_3) \\ V_0 & (R_1 \leq r < R_2) \\ \infty & (r > R_3) \end{cases} \quad (4)$$

式中, $R_{nl}(r)$ 是径向波函数, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数. 本文只限于计算 1s 基态, 角动量子数 l 和磁量子数 m 都等于零, $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$.

首先来讨论对于电子的能量本征值 $E > V_0$ 的情况, 径向波函数的解表示为 l 阶球贝塞耳函数 j_l 和 l 阶诺依曼函数 n_l 的线性叠加.

$$R_{nl}(r) = \begin{cases} A_1 j_l(k_{nl,1}r) + B_1 n_l(k_{nl,1}r) & (r \leq R_1) \\ A_2 j_l(k_{nl,2}r) + B_2 n_l(k_{nl,2}r) & (R_1 < r \leq R_2) \\ A_3 j_l(k_{nl,3}r) + B_3 n_l(k_{nl,3}r) & (R_2 < r \leq R_3) \\ 0 & (r > R_3) \end{cases} \quad (5)$$

式中 $A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3$ 为归一化常量, $k_{nl,1} = k_{nl,3} = \sqrt{2m_1^*(E - V_0)/\hbar^2}$, $k_{nl,2} = \sqrt{2m_2^*E/\hbar^2}$.

再讨论对于电子的能量本征值 $E < V_0$ 的情况, 径向波函数的解可表示为两个汉克耳函数 $h_l^{(+)}$ 和 $h_l^{(-)}$ 的线性叠加.

$$R_{nl}(r) = \begin{cases} A'_1 h_l^{(+)}(ik_{nl,1}r) + B'_1 h_l^{(-)}(ik_{nl,1}r) & (r \leq R_1) \\ A'_2 j_l(k_{nl,2}r) + B'_2 n_l(k_{nl,2}r) & (R_1 < r \leq R_2) \\ A'_3 h_l^{(+)}(ik_{nl,3}r) + B'_3 h_l^{(-)}(ik_{nl,3}r) & (R_2 < r \leq R_3) \\ 0 & (r > R_3) \end{cases} \quad (6)$$

式中, $k_{nl,1} = k_{nl,3} = \sqrt{2m_1^*E/\hbar^2}$, $k_{nl,2} = \sqrt{2m_2^*(V_C - E)/\hbar^2}$.

根据波函数须满足边界上的连续性条件, 且波函数满足归一化条件, 则有

$$R_{nl1}(R_1) = R_{nl2}(R_1), R_{nl2}(R_2) = R_{nl3}(R_2) \quad (7)$$

$$\frac{1}{m_1^*} \frac{dR_{nl1}}{dr} \Big|_{r=R_1} = \frac{1}{m_2^*} \frac{dR_{nl2}}{dr} \Big|_{r=R_1}$$

$$\frac{1}{m_2^*} \frac{dR_{nl2}}{dr} \Big|_{r=R_2} = \frac{1}{m_1^*} \frac{dR_{nl3}}{dr} \Big|_{r=R_2} \quad (8)$$

$$\int_0^{R_1} r^2 R_{nl1}^* R_{nl1} dr + \int_{R_1}^{R_2} r^2 R_{nl2}^* R_{nl2} dr + \int_{R_2}^{R_3} r^2 R_{nl3}^* R_{nl3} dr = 1 \quad (9)$$

借助于计算机进行数值求解从而得到电子的波函数和能量本征值.

利用密度矩阵方法^[13-14], 考虑量子点中二能级系统的单光子共振过程, 设两束入射光的频率分别为 ω_1 和 ω_2 , 如果 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, 则可得到表示自聚焦效应的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$, 其达式为

$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) = \frac{-2iN\mu^4}{[i\hbar(\omega_0 - \omega) + \hbar\gamma_{\perp}][\hbar\gamma_{\parallel}]} \cdot \left[\frac{1}{i\hbar(\omega_0 - \omega) + \hbar\gamma_{\perp}} + \frac{1}{i\hbar(\omega - \omega_0) + \hbar\gamma_{\parallel}} \right] \quad (10)$$

式中, N 是量子点中电子的体密度; 假设 $\gamma_{\perp} = \gamma_{\parallel} = \gamma$, γ 是弛豫率, $\gamma = 1/\tau$, τ 是弛豫时间; 跃迁频率 $\omega_0 = (E_j - E_i)/\hbar$, 跃迁偶极矩阵元 $\mu = \langle \psi_i | er | \psi_j \rangle$, e 为电子电量, E_i, E_j 为电子在 i, j 能级中的能量.

2 数值计算及讨论

数值计算过程中, 参量数值为 $m_{e,CdSe}^* = 0.13 m_0$, $m_{e,ZnS}^* = 0.28 m_0$, m_0 为自由电子的静止质量, $V_C = 0.9$ eV, $N = 5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, $\tau = 300$ fs.

图 2 给出了当电子的本征能量 $E > V_C$, 保持核半径 $R_1 = 4$ nm 与第一壳层半径 $R_2 = 4.8$ nm 不变, 第二壳层的厚度增大时, 三阶极化率 $|\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)|$ 峰值的高度增大, 峰值位置出现红移. 强度增大, 这是因为随着量子点尺寸的增大, 跃迁偶极矩阵元也随着增大了. 峰值位置出现红移, 这是因为随着量子点尺寸的变大, 导带电子的能级间隔减小, 因此峰值的位置向低能端移动.

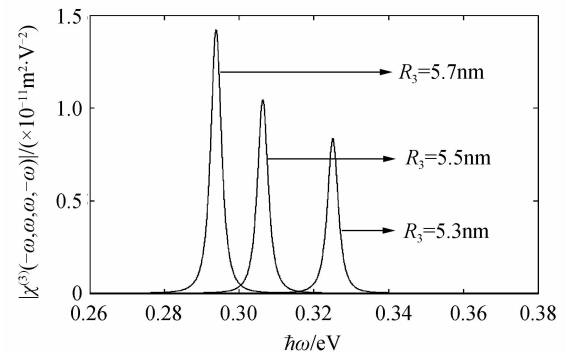


图 2 电子的本征能量 $E > V_C$, R_1, R_2 不变, 壳的半径 R_3 变化对三阶极化率的影响

Fig. 2 The modulus of $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ versus the pump photon energy with different R_3 and fixed R_1, R_2 , when $E > V_C$

图 3 给出了当电子的本征能量 $E > V_C$, 核的半径 R_1 减小 (第一壳层厚度增加、第二壳层厚度不变) 时, 三阶极化率 $|\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)|$ 峰值的位置出现蓝移, 随着 R_1 的继续减小峰值的位置又发生了红移. 当核的半径在一定的范围内减小时, 由于量子尺寸限制效应增强, 电子能级间距增大, 峰值位置向高能端移动, 同时偶极跃迁矩阵元减小, 峰值高度减小. 随着核的半径不断减小, 也就是第一壳层的厚度增大到一定值时, 壳层区域的量子限制效应迅速减小, 电子出现在壳层区域的概率增大了很多, 因此电子的波函数发生很大变化, 电子能级间距减小, 峰值位置向低能端移动.

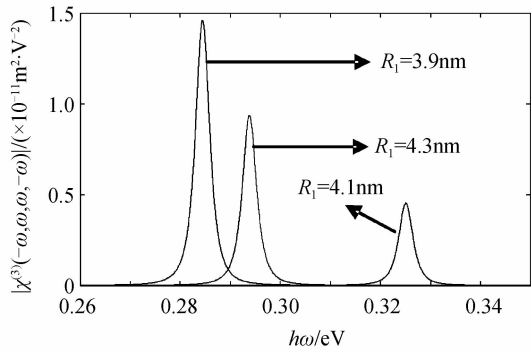


图 3 电子的本征能量 $E > V_c$, R_2, R_3 不变, 核的半径 R_1 变化对三阶极化率的影响

Fig. 3 The modulus of $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ versus the pump photon energy with different R_1 and fixed R_2, R_3 , when $E > V_c$

图 4 给出了当电子的本征能量 $E > V_c$, 核与第二壳层半径不变, 第一壳层改变半径 (第一、二壳层厚度发生改变). 壳的半径 R_2 增大时, 三阶极化率 $|\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)|$ 峰值高度增大, 位置出现红移, 随着 R_2 的继续增大, 峰值的高度出现减小, 峰值位置蓝移. 当第一壳层的半径在一定的范围内增大时, 由于量子尺寸限制效应减弱, 电子能级间距减小, 峰值位置向底能端移动, 同时偶极跃迁矩阵元增大, 峰值高度增大. 随着第一壳层的半径不断增大, 也就是第一壳层的厚度增大, 第二壳层的厚度减小到一定值时, 壳层区域的量子限制效应增强, 峰值位置又向高能端移动.

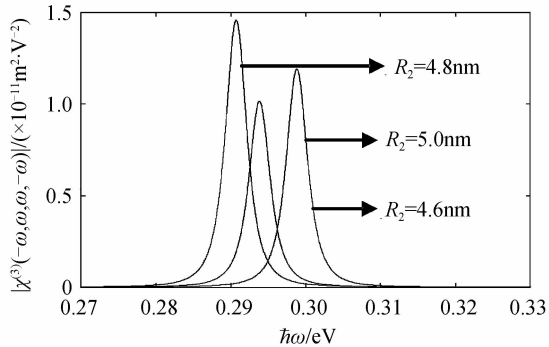


图 4 电子的本征能量 $E > V_c$, R_1, R_3 不变, 壳的半径 R_2 变化对三阶极化率的影响

Fig. 4 The modulus of $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ versus the pump photon energy with different R_2 and fixed R_1, R_3 , when $E > V_c$

在图 5 中, 电子的本征能量 $E < V_c$, 随着核的半径的减小, 三阶极化率的峰值位置蓝移, 峰值高度减小. 这是因为随着 R_1 的减小, 核的区域的量子限制效应增强, 壳层区域的量子限制效应减弱. 电子在阱内出现的概率减小, 电子的波函数发生很大变化, 电子的能级间距增大, 跃迁偶极矩阵元减小. 因此共振峰位置向高能方向移动, 峰值高度减小.

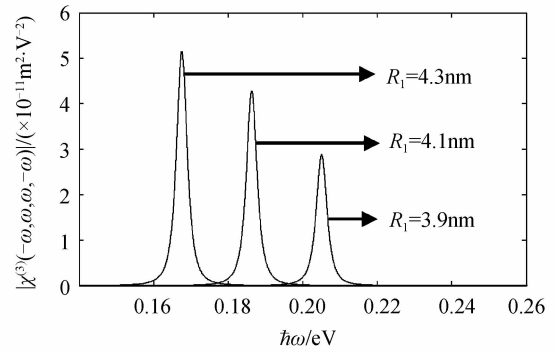


图 5 电子的本征能量 $E < V_c$, R_2, R_3 不变, 核的半径 R_1 变化对三阶极化率的影响

Fig. 5 The modulus of $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ versus the pump photon energy with different R_1 and fixed R_2, R_3 , when $E < V_c$

图 6 中, 随着 R_3 增大, 三阶极化率峰值的位置红移, 且峰值的高度增大. 随着量子点尺寸的增大, 必然会使导带中电子能级的分裂距离减小, 量子点的半径越大, 导带中电子的能级间距越小, 从而发生共振的位置向低能方向移动. 而随着能级间距减小, 跃迁偶极矩阵元增大, 因此, 峰值高度增大.

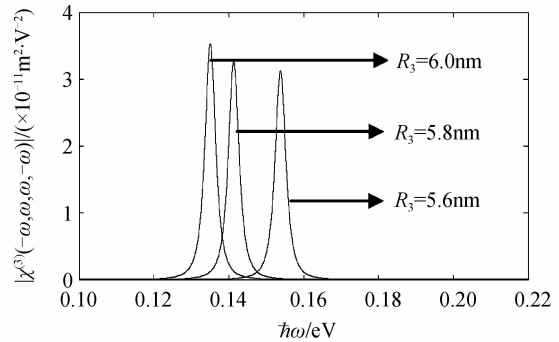


图 6 电子的本征能量 $E < V_c$, R_1, R_2 不变, 壳的半径 R_3 变化对三阶极化率的影响

Fig. 6 The modulus of $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ versus the pump photon energy with different R_3 and fixed R_1, R_2 , when $E < V_c$

图 7 给出了当电子的本征能量 $E < V_c$, 核与第二壳层半径不变, 第一壳层改变半径 (第一、二壳层厚度发生改变). 壳的半径 R_2 增大时, 三阶极化率 $|\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)|$ 峰值高度增大, 位置出现红移, 随着 R_2 的继续增大, 峰值的高度出现减小, 峰值位置蓝移. 当第一壳层的半径在一定的范围内增大时, 由于量子尺寸限制效应减弱, 电子能级间距减小, 峰值位置向底能端移动, 同时偶极跃迁矩阵元增大, 峰值高度增大. 随着第一壳层的半径不断增大, 也就是第一壳层的厚度增大, 第二壳层的厚度减小到一定值时, 壳层区域的量子限制效应增强, 峰值位置又向高能端移动.

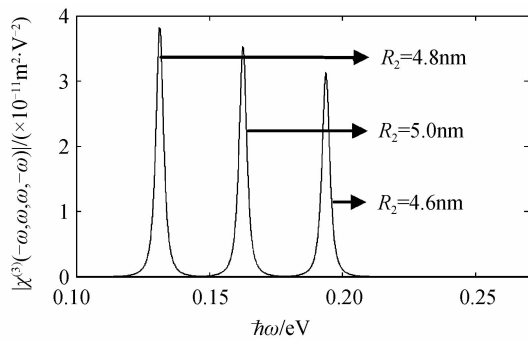


图 7 电子的本征能量 $E < V_c$, R_1, R_3 不变, 壳的半径 R_2 变化对三阶极化率的影响

Fig. 7 The modulus of $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ versus the pump photon energy with different R_2 and fixed R_1, R_3 , when $E < V_c$

比较图 5~7 可以发现, 图 6 中的 R_3 与图 7 中 R_2 的变化对三阶极化率的影响小于图 5 中 R_1 的变化对三阶非线性极化率的影响. 这是因为当电子的本征能量 $E < V_c$ 时, 电子几乎完全被限制在势阱区域, 电子的波函数主要受核的变化影响, 因而壳层厚度的变化对波函数影响很小.

从图 1~6 中可以发现, 对于电子在不同区域内的跃迁, 在每个固定的尺寸下, 三阶非线性极化率 $|\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)|$ 只有一个峰值; 当量子点的尺寸改变时峰值的位置和峰值的高度发生变化. 这是因为我们讨论的是单光子共振的二能级系统. 这一结果从式(10)可以清楚地看出来, 当入射光子的频率满足 $\omega = \omega_0$ 时, 式(10)中分母达到最小值, 形成单光子共振, 与此相对应的就是峰值的位置, 所以 $|\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)|$ 只有一个共振峰; 而当量子点的尺寸变化时, 由于量子限制效应, 导带内电子的能级间距会发生改变, 根据式 $\omega_0 = (E_j - E_i)/\hbar$, 共振频率 ω_0 改变, 因此共振峰的位置变化. 峰值高度的变化是由于跃迁偶极矩矩阵元的改变.

3 结论

本文结果显示, 三阶非线性极化率 $|\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)|$ 的峰值及其峰值所在的位置与量子点的尺寸密切相关, 量子点尺寸的增大时, 自聚焦效应三阶极化率的峰值高度增大, 峰值位置红移. 在实际应用中, 可以通过增大量子点的尺度得到更大的非线性光学效应. 但是量子点的尺度是不能无限变大的, 因为如果量子点的尺度超过了一定的范围, 它就不属于量子点的范畴, 也就不遵守量子理论. 本文的讨论为实验研究和实际应用提供了理论依据, 对于红外光电探测和光电调节调制等问题的研究和改进有参考价值.

参考文献

[1] ESAKI L, TUS R. Superlattice and negative differential

differential conductivity in semiconductors[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 1970, **14**(1): 61-65.

- [2] GUO Kang-xian. Influence of electron-confined phonon interaction on third-order optical nonlinearity in a quantum wire with parabolic potential[J]. *Solid State Communications*, 1997, **103**(4): 255-258.
- [3] NAIR S V, TAKAGAHARA T. Theory of exciton pair states and their nonlinear optical properties in semiconductor quantum dots[J]. *Physical Review B*, 1997, **55**(8): 5153-5170.
- [4] GMEZ D E, VERNON K C, MULVANEY P, et al. Surface plasmon mediated strong excitation-photon coupling in semiconductor nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(1): 274-278.
- [5] REISS P, CARAYON S, BLEUSE J, et al. Low polydispersity core/shell nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS type: preparation and optical studies[J]. *Synthetic Metals*, 2003, **139**(3): 649-652.
- [6] GERDOVA I, HACHÉ A. Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots [J]. *Optics Communications*, 2005, **246**(1-3): 205-212.
- [7] SCHOOS D, MEWS A, EYCHMÜLLER A, et al. Quantum-dot quantum well CdS/HgS/CdS: Theory and experiment[J]. *Physical Review B*, 1994, **49**(24): 17072-17078.
- [8] GONG Shao-hua, FU Jun, FU Yun-liang, et al. Investigation on stimulated photon echo induced by optical transition of $1S_e1S_h$ excitons in core-shell CdSe/ZnS quantum dot-quantum well[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(1): 54-59. 龚少华, 傅军, 符运良, 等. 核壳结构 CdSe/ZnS 量子点量子阱中 $1S_e1S_h$ 激子光跃迁的受激光子回波研究[J]. *光子学报*, 2012, **41**(1): 54-59.
- [9] ZHANG Dang-wei, ZHANG Jing-wen, HOU Xun. Superlattice using dynamical theory and kinematical theory of X-ray diffraction[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **22**(3): 135-138. 张党卫, 张景文, 侯洵. 半导体超晶格属性的高分辨率 X 射线衍射研究[J]. *光子学报*, 2002, **22**(3): 135-138.
- [10] ZHANG Xi, XIONG Gui-guang, FENG Xiao-bo. Well width-dependent third-order optical nonlinearities of a ZnS/CdSe cylindrical quantum dot quantum well[J]. *Physica E*, 2005, **33**(1): 120-124.
- [11] CHEN Cheng, PENG Xue-feng, YAN Jin-hua. Study on photoluminescence spectra of a (CdSe/ZnS) quantum-dot doped fiber in low doped concentrations[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(7): 1751-1756. 程成, 彭雪峰, 严金华. 低浓度掺杂 CdSe/ZnS 量子点光纤光致荧光光谱特性研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(7): 1751-1756.
- [12] ZHU De-quan, XIN Yu, ZHANG Li-hua. Parametric relative properties of third-order nonlinear optical susceptibilities in a CdSe/ZnS core-shell spherical quantum dot[J]. *Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, **28**(3): 1327-1330. 朱德权, 辛宇, 章礼华. 球形 CdSe/ZnS 核壳量子点的三阶极化率参量相关特征[J]. *光谱实验室*, 2011, **28**(3): 1327-1330.
- [13] TAKAGAHARA T. Biexciton states in semiconductor quantum dots and their nonlinear optical properties [J]. *Physical Review B*, 1989, **39**(14): 10206-10231.
- [14] ROSENCHER E, BOIS P H. Model system for optical nonlinearities: asymmetric quantum wells [J]. *Physical Review B*, 1991, **44**(20): 11315-11327.

Parametric Relative Properties of Third-order Nonlinear Optical Susceptibilities in a ZnS/CdSe/ZnS Core-Shell-Shell Spherical Quantum Dot

ZHU De-quan¹, CHEN Zhi-hong²

(1 School of Physics and Electrical Engineering, Anqing Normal College, Anqing, Anhui 246133, China)

(2 School of Physics and Electrical-information Engineering, Xiaogan University, Xiaogan, Hubei 432000, China)

Abstract: Under the effective-mass approximation, the analytic expression for Self-focusing effect in ZnS/CdSe/ZnS core-shell-shell spherical quantum dots was derived by using the density matrix method. The numerical calculations were performed on the third-order susceptibilities as a function of the size of quantum dots and the frequency of the incident light were analyzed. The numerical results reveal that the third-order susceptibilities will increase with the increase of the quantum dot size, and position of the peak will red shifts. The conclusions provide a theoretical basis for experimental research and practical applications, and for research and improvement of photoelectric device with references.

Key words: Quantum dot; Third-order susceptibilities; Nonlinear optical