

doi:10.3788/gzxb20154404.0419003

极化子效应对 ZnS/CdSe 柱型核壳量子点简并四波混频过程的影响

陈知红, 方天红, 李钱光, 吕昊

(湖北工程学院 物理与电子信息工程学院, 湖北 孝感 432000)

摘要:理论计算了带有极化子效应的 ZnS/CdSe 柱型核壳结构量子点简并四波混频的三阶极化率. 在有效质量近似下, 采用无限深势阱模型, 导出了带有极化子效应的柱型量子点的三阶非线性光学极化率的解析表达式, 解三维薛定谔方程得到电子的本征能量和波函数. 分析了电子-LO 声子和电子-IO 声子相互作用对 ZnS/CdSe 核壳结构量子点简并四波混频的三阶极化率的影响. 结果表明, 当量子点尺寸一定时, 带有极化子效应的 $\chi_{\text{DFWM}}^{(3)}$ 比没有极化子时的三阶极化率提高了近 3 个数量级, 并且电子-LO 声子的影响比电子-IO 声子的影响大得多; 当固定核壳量子点的阱宽而内外半径发生变化时, $\chi_{\text{DFWM}}^{(3)}$ 的峰值随之变化, 而且极化子效应影响的大小也随之发生变化.

关键词: 非线性光学; 核壳量子点; 三阶极化率; 极化子效应; 简并四波混频

中图分类号: 0437

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)04-0419003-4

Polaron Effect on the Degenerate Four-wave Mixing in a ZnS/CdSe Quantum Dot Quantum Well

CHEN Zhi-hong, FANG Tian-hong, LI Qian-guang, LÜ Hao

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

Abstract: The effect of the electron-phonon interaction on the degenerate four-wave mixing was investigated theoretically for electrons confined in a core-shell quantum dot. Under the framework of effective-mass approximation, the interactions of electrons with different phonon modes in the core-shell system, including the confined longitudinal optical and the interface optical phonon modes, were investigated. The degenerate four-wave mixing on a ZnS/CdSe core-shell quantum dot as a function of pump photon energy with different incident photon energy and under different sizes was calculated. The results reveal that the polaron effects are quite important especially around the peak value of the third-order susceptibility. The influence of electron-LO-phonon interaction on the degenerate four-wave mixing is bigger than the influence of electron-IO-phonon interaction. By increasing the size of the quantum dots, the peaks of $\chi_{\text{DFWM}}^{(3)}$ will shift to lower energy, and the intensities of the peaks will greatly increase.

Key words: Nonlinear optics; Core-shell quantum dot; Third-order optical susceptibilities; Polaron effect; Degenerate four-wave mixing

OCIS Codes: 190.0190; 190.4380; 190.4410

0 引言

固体材料中的极化子问题一直受到人们的普遍关注^[1-4]. 维度的降低, 使得电子-声子相互作用决定了低

维系统的一些物理性质, 如输运性质、光学性质等, 这些性质可用来指导制造光电器件, 有非常广泛的应用前景. 十几年来, 声子对电子、空穴或激子的影响成为低维体系研究的一个热点. 2002 年, 刘翠红等^[5]研究了

基金项目: 湖北省教育厅青年人才项目 (No. Q20142706) 和湖北工程学院科学研究项目 (No. z2013028) 资助

第一作者: 陈知红 (1980-), 女, 副教授, 硕士, 主要研究方向为非线性光学. Email: zhihong9905@163.com

收稿日期: 2014-09-15; 录用日期: 2014-11-18

<http://www.photon.ac.cn>

量子盘中的极化子效应;2006年,冯晓波、张熙等^[6-7]计算了球形和柱形 ZnS/CdSe 量子点中的三阶极化率;Li 和 Chen 等^[8]介绍了柱形量子点中的不同声子模式;Irina^[9]从实验上对 CdSe / ZnS 复合量子点进行了讨论;David Nielsen、Ahmed H. Flayyih 等^[10-12]理论研究了四波混频过程;P. Nandakumar 等^[13-14]实验研究了介质中的简并四波混频过程(Degenerate Four-wave Mixing,DFWM).

本文以柱型 ZnS/CdSe 核壳结构量子点为对象,讨论极化子效应对此量子点的简并四波混频的影响.

1 理论推导

1.1 电子、声子以及电声相互作用哈密顿量

一个电子被约束在柱型核壳结构量子点中,其中核材料为 ZnS,壳层材料为 CdSe.在量子点的外层空间充满非极性介质,如水,可以形成无限深势阱.柱型量子点的高度为 d ,核半径为 R_1 ,壳半径为 R_2 .

在有效质量近似下,考虑核-壳结构量子点中的单电子,假设光电场沿轴线方向入射,采用有效质量近似,系统的哈密顿量为

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e-ph} \quad (1)$$

第一项为电子的哈密顿量,在柱坐标下为

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla^2 + V_i \quad (2)$$

式中 m_i^* 是对应不同区域电子的有效质量, V_i 对应量子点不同区域的势能,它们分别满足关系

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

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

式(1)中第二项为声子的哈密顿量

$$H_{ph} = H_{LO} + H_{IO} = H_{LO_1} + H_{LO_2} + H_{IO} \quad (5)$$

式中

$$H_{LO_1} = \sum_{lmn} \hbar \omega_{LO_1} [\hat{a}_{lmn}^+ \hat{a}_{lmn} + 1/2] \quad (6)$$

$$H_{LO_2} = \sum_{lmn} \hbar \omega_{LO_2} [\hat{b}_{lmn}^+ \hat{b}_{lmn} + 1/2] \quad (7)$$

$$H_{IO} = \sum_{lm} \hbar \omega [\hat{c}_{lm}^+ \hat{c}_{lm} + 1/2] \quad (8)$$

这里 \hat{a}_{lmn}^+ 与 \hat{a}_{lmn} 是 LO_1 声子的产生与湮灭算符, \hat{b}_{lmn}^+ 与 \hat{b}_{lmn} 是 LO_2 声子的产生与湮灭算符, \hat{c}_{lm}^+ 与 \hat{c}_{lm} 是 IO 声子的产生与湮灭算符.

式(1)第三项为电子-声子相互作用的哈密顿量

$$H_{e-ph} = H_{e-LO_1} + H_{e-LO_2} + H_{e-IO} \quad (9)$$

式(9)中 H_{e-LO_1} 是电子在核层与类体 LO 声子的相互作用哈密顿量

$$H_{e-LO_1} = - \sum_{lmn} [\Gamma_{ml}^{LO_1} J_m \left(\frac{x_{ml} r}{R_1} \right) \cdot \exp(-im\varphi) \sin \left(\frac{n\pi z}{d} \right) \hat{a}_{ml}^+ + H.c.] \quad (10)$$

$$|\Gamma_{ml}^{LO_1}|^2 = \frac{2e^2 \hbar \omega_{LO_1}}{d^2 J_{m+1}^2(x_{ml}) \left[x_{ml}^2 + R_1^2 \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2 \right]} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty 1}} - \frac{1}{\epsilon_{01}} \right) \quad (11)$$

式(9)中 H_{e-LO_2} 是电子在壳层与类体 LO 声子的相互作用哈密顿量,即

$$H_{e-LO_2} = - \sum_{lmn} \left[\Gamma_{ml}^{LO_2} T_m \left(\frac{\alpha_{ml} r}{R_1} \right) \exp(-im\varphi) \cdot \sin \left(\frac{n\pi z}{d} \right) \hat{b}_{ml}^+ + H.c. \right] \quad (12)$$

$$\Gamma_{\mu\nu}^{LO_2} = \sqrt{\frac{4e^2 \hbar \omega_{LO_2}}{d}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty 2}} - \frac{1}{\epsilon_{02}} \right)^{1/2} \times \{ \alpha_{\mu\nu}^2 [\nu^2 T_{\mu-1,\nu}^2(\alpha_{\mu\nu}) + \nu^2 T_{\mu+1,\nu}^2(\alpha_{\mu\nu}) - T_{\mu-1,\nu}^2(\alpha_{\mu\nu}) - T_{\mu+1,\nu}^2(\alpha_{\mu\nu})] - 2(\pi/d)^2 R_1^2 [\nu^2 T_{\mu-1,\nu}(\alpha_{\mu\nu}) T_{\mu+1,\nu}(\alpha_{\mu\nu}) - T_{\mu-1,\nu}(\alpha_{\mu\nu}) T_{\mu+1,\nu}(\alpha_{\mu\nu})] \}^{-1/2} \quad (13)$$

这里 d 为柱型量子点的长度, x_{ml} 为 m 阶贝塞尔函数的第 l 个零点. ϵ_{01} 和 ϵ_{02} 分别为不同区域的静态介电常数, $\epsilon_{\infty 1}$ 和 $\epsilon_{\infty 2}$ 分别为不同区域的高频介电常数.

式(9)中 H_{e-IO} 是电子与 IO 声子相互作用的哈密顿量^[8],即

$$H_{e-IO} = - \sum_{mn} [\Gamma_m^{IO} \exp(-im\varphi) \sin \left(\frac{n\pi z}{d} \right) \hat{c}_{mn}^+ + H.c.] \times \begin{cases} K_m \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) I_m \left(\frac{n\pi r}{d} \right) & r \leq R_1 \\ I_m \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) K_m \left(\frac{n\pi r}{d} \right) & r > R_1 \end{cases} \quad (14)$$

$$|\Gamma_n^{IO}|^2 = \frac{4e^2 \hbar \omega}{d^2 \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right)^2} \times \left\{ \left(\frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_{01}} - \frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_{\infty 1}} \right)^{-1} \times K_n^2 \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) I_n \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) \frac{n\pi R_1}{d} \left[I_{n-1} \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) + I_{n+1} \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) \right] + I_n^2 \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) K_n \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) \cdot \left[K_{n-1} \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) + K_{n+1} \left(\frac{n\pi R_1}{d} \right) \right] \times \left(\frac{1}{\epsilon_2 - \epsilon_{02}} - \frac{1}{\epsilon_2 - \epsilon_{\infty 2}} \right)^{-1} \right\}^{-1} \quad (15)$$

式中

$$\epsilon_1 = \epsilon_{\infty 1} \frac{\omega^2 - \omega_{LO_1}^2}{\omega^2 - \omega_{TO_1}^2} \quad \epsilon_2 = \epsilon_{\infty 2} \frac{\omega^2 - \omega_{LO_2}^2}{\omega^2 - \omega_{TO_2}^2}$$

这里 $I_n(x)$ 和 $K_n(x)$ 分别为第一类和第二类变形 Bessel 函数.

1.2 系统波函数和三阶极化率

采用柱坐标,通过解 Schrödinger 方程,可得系统

波函数为^[7,15]

$$\Psi_{ML}(r, z) = N_{ML} e^{iMz} \sin\left(\frac{L\pi}{d}z\right) \times \begin{cases} J_M(k_2 r) & r < R_1 \\ \frac{J_M(k_2 R_1)}{K_M(k_1 R_1)} K_M(k_1 r) & r \geq R_1 \end{cases} \quad (16)$$

式中 $K_M(x)$ 为第二类变形 Bessel 函数, N_{ML}^2 为

$$N_{ML}^2 = \frac{K_M^2(k_1 R_1)}{\pi R_1^2 d} \times \{ J_M^2(k_2 R_1) K_{M-1}^2(k_1 R_1) \cdot K_{M+1}^2(k_1 R_1) - K_M^2(k_1 R_1) J_{M-1}^2(k_2 R_1) \cdot J_{M+1}^2(k_2 R_1) \}^{-1} \quad (17)$$

$$\text{式中 } k_i^2 = \frac{2m_i^*}{\hbar^2} (E - V_i) - \left(\frac{l\pi}{d}\right)^2$$

在电子-声子弱耦合情况下,可把电声相互作用项作为微扰项.假设讨论的是温度接近于零的情况,系统的基态是声子真空态,而且在光跃迁过程中认为只有单个声子的吸收和发射,极化子的波函数可以用量子力学微扰理论求得

$$|\Psi_i\rangle = |\Phi_i\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{[H_{e-ph}]_{ji}}{E_i - E_j - \epsilon} |\Phi_j\rangle \quad (18)$$

式中 $\epsilon = \hbar\omega_{LO}$ (或者 $\hbar\omega_{IO}$) 是单个声子的能量.

利用密度矩阵方法,考虑系统的对称性,对于简并四波混频过程,三阶非线性光学极化率为

$$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \frac{Ne^4}{\epsilon_0 \hbar^3} \mu_{12} \mu_{23} \mu_{34} \mu_{41} \times \left[\frac{1}{(\omega_{21}^* - \omega)(\omega_{31}^* - 2\omega)(\omega_{41}^* - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{21}^* - \omega)(\omega_{31}^* - 2\omega)(\omega_{41}^* + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{21}^* - \omega)(\omega_{31}^* + 2\omega)(\omega_{41}^* - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{21}^* - \omega)(\omega_{31}^* + 2\omega)(\omega_{41}^* + \omega)} \right] \quad (19)$$

式中, $\mu_{ij} = \langle \Psi_i | r | \Psi_j \rangle$, $\hbar\omega_{ij} = E_j - E_i - i\Gamma_j$

将未微扰时的波函数、本征能量以及电声相互作用哈密顿量带入式(19),便可求得 $\chi^{(3)}$.

2 数值计算及讨论

以典型的 ZnS/CdSe 材料量子点为例进行数值计算.计算中所用参数见表 1.另外, $N = 5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$; $V_c = 0.9 \text{ eV}$; 弛豫时间 $\tau = 300 \text{ fs}$.

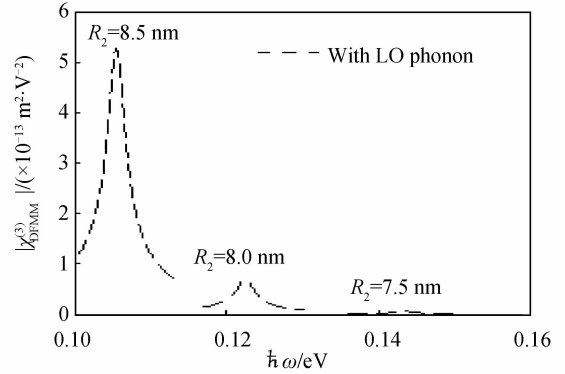
表 1 材料参量

Material	m^*/m_0	$\hbar\omega_{LO}/\text{meV}$	$\hbar\omega_{IO}/\text{meV}$	ϵ_0	ϵ_∞
ZnS	0.28	43.6	33.67	8.1	5.14
CdSe	0.13	26.41	20.83	9.56	6.23

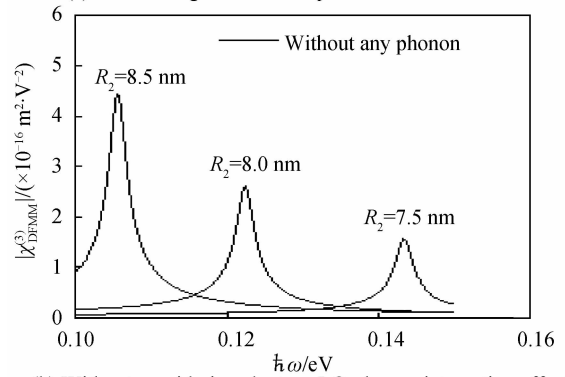
简并四波混频过程对应的三阶非线性光学极化率为 $\chi_{DFWM}^{(3)} = \chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$.

图 1 为固定量子点的高度 4.0 nm 和阱宽 2.0 nm,

改变内外半径分别为 $R_1 = 5.5 \text{ nm}$ $R_2 = 7.5 \text{ nm}$ 、 $R_1 = 6.0 \text{ nm}$ $R_2 = 8.0 \text{ nm}$ 、 $R_1 = 6.5 \text{ nm}$ $R_2 = 8.5 \text{ nm}$ 时 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 随入射光能量 $\hbar\omega$ 的变化曲线.



(a) Considering electron-LO-phonon interaction effects



(b) Without considering electron-LO-phonon interaction effects

图 1 $\chi^{(3)}$ 随入射光能量变化曲线

Fig. 1 The third-order susceptibility is plotted as a function of the phonon energy

比较图(a)和图(b)可以看出,随着入射光能量的不同,LO 声子对三阶极化率的影响不同,且在峰值处较为明显,考虑 LO 声子的 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 比不考虑任何声子影响的 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 高了近 3 个数量级,扩大了近千倍.当量子点的尺寸发生变化时,LO 声子对三阶极化率的影响不同.考虑 LO 声子后 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 扩大了近千倍,这主要是因为当考虑极化子效应后,特别是考虑了电子-LO 声子相互作用后,偶极跃迁矩阵元显著增加,而三阶极化率包含有跃迁矩阵元的四次方,从而三阶极化率得到显著加强.

图 2 为固定量子点的高度 4.0 nm 和阱宽 2.0 nm,改变内外半径分别为 $R_1 = 5.5 \text{ nm}$ $R_2 = 7.5 \text{ nm}$ 、 $R_1 = 6.0 \text{ nm}$ $R_2 = 8.0 \text{ nm}$ 、 $R_1 = 6.5 \text{ nm}$ $R_2 = 8.5 \text{ nm}$ 时考虑 IO 声子和不考虑任何声子时 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 随入射光能量 $\hbar\omega$ 变化的曲线,由图 2 可以看出,随着入射光能量的不同,IO 声子对三阶极化率的影响不同.当 $R_1 = 6.5 \text{ nm}$ 、 $R_2 = 8.5 \text{ nm}$ 时,峰值处的三阶极化率考虑 IO 声子后大约是不考虑任何声子时的 7 倍左右.相比较 LO 声子而言,在量子点大小参量相同的条件下,不管是考虑 IO 声子还是考虑 LO 声子, $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 都有类似的变化规律,但 IO 声子的影响远远小于 LO 声子的影响.

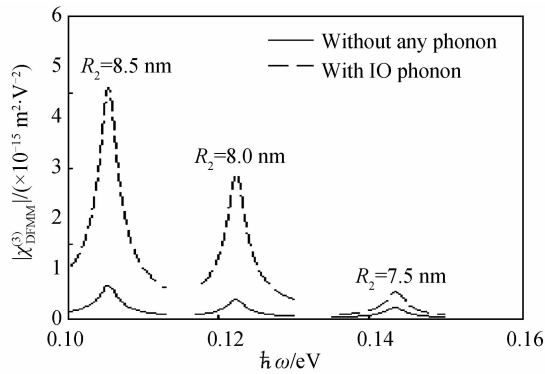
图2 $\chi^{(3)}$ 随入射光能量变化

Fig. 2 The third-order susceptibility is plotted as a function of the phonon energy

图3为固定量子点的高度4.0 nm和阱宽2.0 nm,改变量子点的内外半径分别为 $R_1 = 4.5$ nm $R_2 = 6.5$ nm, $R_1 = 5.0$ nm $R_2 = 7.0$ nm, $R_1 = 5.5$ nm $R_2 = 7.5$ nm, $R_1 = 6.0$ nm $R_2 = 8.0$ nm, $R_1 = 6.5$ nm $R_2 = 8.5$ nm, $R_1 = 7.0$ nm $R_2 = 9.0$ nm时 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 随入射光能量 $\hbar\omega$ 变化的曲线.由图3可知,在一定范围内,随着量子点半径的增加,三阶极化率 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 的峰值也随之增加,而且峰值位置发生了红移.结合图1和图2可以看出,考虑极化子效应后依然有相似的规律.峰值随半径增加而增大主要是因为偶极跃迁矩阵元 μ 随着尺寸的增大而增大;峰值位置发生红移主要是由于量子壳的能量间隔随着尺寸的增大而减小.

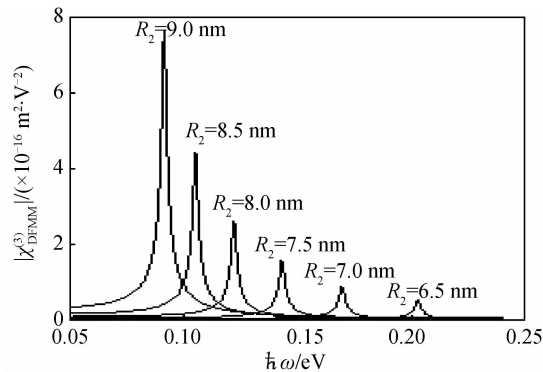
图3 改变内外半径时 $\chi^{(3)}$ 随入射光能量变化曲线

Fig. 3 The third-order susceptibility is plotted as a function of the phonon energy under different sizes

3 结论

利用密度矩阵方法,在有效质量近似下,研究了极化子效应对核壳量子点三阶极化率的影响,数值计算了ZnS/CdSe核壳柱形量子点中电子-LO声子相互作用和电子-IO声子相互作用对简并四波混频 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 的影响.结果表明,LO声子和IO声子都对三阶极化率有比较大的影响,LO声子使 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 扩大了近千倍,其影响远远大于IO声子的影响;而且当固定量子点的高度和阱宽,改变量子点的内外半径时,极化子效应对三阶极化率的影响大小也会发生变化;不考虑极化子时,三阶极化率的峰值随半径的增大而增大,且峰值位置发生红

移;电子-LO声子相互作用和电子-IO声子相互作用对简并四波混频 $\chi_{DFWM}^{(3)}$ 的影响类似.

参考文献

- [1] LIU G, GUO K, WU J H. Polaron effects on the optical rectification in cylindrical quantum dots with electric and magnetic fields[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2013, **57**:102-114.
- [2] AKIYAMA T, KUWATSUKA H, SIMOYAMA T, et al. Nonlinear gain dynamics in quantum-dot optical amplifiers and its application to optical communication devices [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2001, **37**(8):1059-1065.
- [3] 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.
- [4] GONG Shao-hua, FU Jun, FU Yun-liang, et al. Investigation on stimulated photon echo induced by optical transition of 1se1sh excitons in core-shell CdSe/ZnS quantum dot-quantum well [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(1):54-60.
龚少华,傅军,符运良,等.核壳结构CdSe/ZnS量子点量子阱中1se1sh激子光跃迁的受激光子回波研究[J]. *光子学报*, 2012, **41**(1):54-60.
- [5] LIU Cui-hong. Third-order nonlinear optical susceptibility in a cylindrical quantum dot [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11):1740-1744.
刘翠红.柱形量子点中的三阶极化率[J]. *光子学报*, 2005, **34**(11):1740-1744.
- [6] FENG X, XIONG G, ZHANG X, et al. Third-order nonlinear optical susceptibilities associated with intersubband transitions in CdSe/ZnS core-shell quantum dots [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, **383**(2):207-212.
- [7] ZHANG X, XIONG G, FENG X. Well width-dependent third-order optical nonlinearities of a ZnS/CdSe cylindrical quantum dot quantum well [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2006, **33**(1):120-124.
- [8] XIE H J, CHEN C Y, MA B K. The bound polaron in a cylindrical quantum well wire with a finite confining potential [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, **12**(40):8623-8640.
- [9] GERDOVA I, HACHÉ A. Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots [J]. *Optics Communications*, 2005, **246**(1):205-212.
- [10] WANG Y, LIN C Y, NIKOLAENKO A, et al. Four-wave mixing microscopy of nanostructures [J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2011, **3**(1):1-52.
- [11] NIELSEN D, CHUANG S L. Four-wave mixing and wavelength conversion in quantum dots [J]. *Physical Review B*, 2010, **81**(3):035305.
- [12] FLAYYIH A H, AL-KHURSAN A H. Four-wave mixing in quantum dot semiconductor optical amplifiers [J]. *Applied Optics*, 2013, **52**(14):3156-3165.
- [13] WANG Wei-bo, CHEN De-ying, XIA Yuan-qin, et al. Experimental study of DFWM based on a novel beam-split technique [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2007, **39**(9):1459 - 1461.
王维波,陈德应,夏元钦等.基于新型分光技术的简并四波混频实验研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, **39**(9):1459 - 1461.
- [14] NANDAKUMAR P, VIJAYAN C, MURTI Y. Quantum size effects on the third order optical nonlinearity of CdS quantum dots in Nafion [J]. *Optics Communications*, 2000, **185**(4):457-465.
- [15] XIE H J, LIU X Y. Polarons in a cylindrical quantum well wire with finite confining potential [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2006, **39**(6):489-500.