

ГЕНЕРАЦИЯ ОТРАЖЕННОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ (QUANTUM DOTS)

О.А.Акципетров, А.И.Екимов¹⁾, А.А.Никулин

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899, Москва*

¹⁾*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе,
194021, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 4 февраля 1992 г.

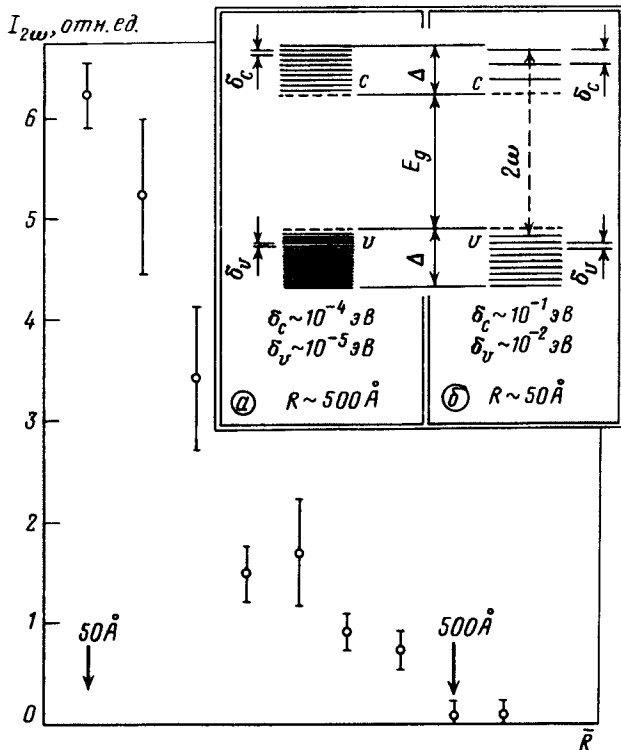
Впервые наблюдалась генерация отраженной второй гармоники (ВГ) в композитном материале - стеклянной матрице с микрокристаллитами CdSe, размер которых варьировался от 500 до 50 Å. Нарушение поляризационных правил отбора при генерации ВГ свидетельствует о флуктуационной природе нелинейных источников. Обнаружен размерный эффект: интенсивность ВГ возрастает в 10^2 раз при уменьшении микрокристаллитов. Проанализирован возможный механизм размерной зависимости.

В последние годы генерация отраженной второй гармоники (ВГ) привлекает особое внимание как метод исследования свойств различных двумерных и квазидвумерных структур. Этим методом изучалась структура поверхности полупроводников¹ и металлов², фазовый переход на поверхности кремния³, свойства молекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт⁴, фазовый переход типа диэлектрик-металл в алмазоподобных пленках⁵ и пленках синтетических металлов⁶, структурный фазовый переход в сегнетоэлектрических пленках⁷.

Генерация ВГ в квазинульмерных структурах ранее исследовалась только для металлов: в работе⁸ изучались размерные эффекты гигантского усиления ВГ в сверхмалых серебряных частицах со средним радиусом $\sim 10 \div 100$ Å. Необходимость исследования нелинейно-оптических эффектов в композитных супердисперсных полупроводниковых материалах - стеклянных матрицах с полупроводниковыми микрокристаллитами - неоднократно обсуждалась в литературе⁹. Нужно подчеркнуть, что эти обсуждения касались кубических нелинейно-оптических эффектов. Подразумевалось, что квадратичные эффекты типа генерации ВГ в такой композитной среде, являющейся макроскопически центросимметричной, отсутствуют. Однако исследования шероховатых поверхностей¹⁰ и неоднородных тонких пленок⁷ показали, что в макроскопически центросимметричных средах со случайной неоднородностью, благодаря флуктуациям нелинейной восприимчивости, генерируется диффузная и деполяризованная отраженная ВГ.

В настоящей работе вторая гармоника генерировалась при отражении излучения YAG:Nd³⁺-лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульсов 15 нс, импульсная плотность мощности ~ 1 МВт/см²) от поверхности композитного материала, представляющего собой стеклянную матрицу с внедренными в нее микрокристаллитами CdSe¹¹. Содержание селенида кадмия в единице объема матрицы было постоянным по всему объему образца и составляло $\lesssim 0,5\%$ по массе материала. При этом средний размер микрокристаллитов варьировался для различных участков образца от 500 до 50 Å.

На рисунке приведены значения интенсивности p -поляризованной ВГ $I_{2\omega}$, полученные при отражении p -поляризованной накачки от участков образца с различным средним размером микрокристаллитов \bar{R} . Величина $I_{2\omega}$ возрастает на два порядка при уменьшении \bar{R} от 500 до 50 Å.



Зависимость интенсивности ВГ $I_{2\omega}$ от среднего размера \bar{R} микрокристаллитов CdSe. Монотонность изменения \bar{R} вдоль образца качественно контролировалась по спектральному сдвигу края полосы оптического поглощения. На вставке схематически изображены уровни энергии электронов в микрокристаллитах, лежащие в интервале $\Delta = 2\hbar\omega - E_g$ ($\hbar\omega = 1,17 \text{ эВ}$, $E_g = 1,75 \text{ эВ}$) у потолка валентной зоны (v) и у дна зоны проводимости (c) (соответствующие границы зон показаны пунктиром). На вставке б пунктирной стрелкой отмечена резонансная пара уровней. Приведены числовые оценки для средних межуровневых интервалов $\delta_{c,v} \sim \Delta/N_{c,v}$ (где $N_{c,v}$ - число электронных состояний с энергиями, лежащими в интервале Δ)

Для выяснения природы нелинейных источников в композитном материале исследовалось нарушение s, s -запрета¹⁰ при генерации отраженной ВГ. В сигнале ВГ, регистрируемом при s -поляризованной накачке, интенсивность s -компоненты (запрещенной для однородной среды с гладкой границей поляризационными правилами отбора) оказалась соизмеримой с интенсивностью разрешенной p, p -гармоники. Иными словами, вследствие деполяризации излучения ВГ, наблюдалось сильное нарушение s, s -запрета. С той же целью была исследована диаграмма направленности излучения ВГ. ВГ, генерируемая при отражении от гладкой границы однородной (вплоть до микроскопического масштаба) среды, зеркальна; тогда как излучение отраженной ВГ, генерируемой случайно-неоднородной средой, должно иметь значительную диффузную компоненту флуктуационного происхождения. Для исследованных образцов отраженная ВГ носила именно такой диффузный характер, причем излучение ВГ было распределено практически изотропно в телесном угле $2\pi \text{ ср}$.

Естественно предположить, что диффузность и деполяризация излучения ВГ обусловлена случайной ориентацией кристаллитов, при которой $\langle \alpha_2 \rangle = 0$, где α_2 - квадратичная поляризуемость отдельного кристаллита, а угловые скобки обозначают статистическое усреднение по ансамблю реализаций. Тогда

интенсивность зеркальной p -поляризованной компоненты ВГ $I_{2\omega}^{\text{зепк}} \sim |\langle \alpha_2 \rangle|^2 = 0$ (ω - частота накачки), то есть излучение ВГ имеет чисто флуктуационную природу. При этом интенсивность диффузной и деполаризованной компоненты ВГ определяется соотношением:

$$I_{2\omega}/I_{\omega}^2 \sim n^2 l^3 < |L(2\omega)\alpha_2(\omega)|^2 >, \quad (1)$$

где I_{ω} - интенсивность накачки, n - объемная концентрация кристаллитов, L - фактор локального поля, который учитывает линейный отклик системы на частоте ВГ, индуцированный нелинейной поляризацией кристаллитов, l - длина корреляции, характеризующая пространственный масштаб флуктуаций L и α_2 . При выводе (1) мы пренебрегли эффектами запаздывания (считая, что $l \sim n^{-1/3} \ll c/\omega$) и регулярным изменением концентрации и среднего размера кристаллитов в пределах области, освещенной накачкой (при этом мы предполагали, что система статистически однородна и изотропна). Кроме того, мы учли, что для исследуемой системы можно пренебречь поглощением как на частоте накачки (поскольку $\hbar\omega < E_g$, $\hbar\omega = 1,17$ эВ - энергия кванта накачки, $E_g = 1,75$ эВ - ширина запрещенной зоны в CdSe), так и на частоте ВГ (так как $l < [\kappa(2\omega)]^{-1}$, где κ - эффективный коэффициент поглощения среды: $\kappa(\omega) \sim \frac{c}{4\pi n} \text{Im} \langle \alpha_1(\omega) \rangle^{1/2}$, α_1 - линейная поляризуемость кристаллитов).

Каждая из величин в правой части (1), вообще говоря, зависит от размера кристаллитов. Для L и α_2 такая зависимость в первую очередь обусловлена размерным квантованием в кристаллитах энергии электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости. Числовые оценки для среднего расстояния между соседними уровнями энергии при $R \sim 500 \text{ \AA}$ и $R \sim 50 \text{ \AA}$ (R - радиус кристаллита приведены на вставках *a* и *b* на рисунке. При $R \sim 500 \text{ \AA}$ можно не учитывать размерного квантования, что позволяет в интересующей нас области частот ($\omega < E_g/\hbar < 2\omega$) получить следующую оценку:

$$\langle |L(2\omega)\alpha_2(\omega)|^2 \rangle \sim [\Omega_0 \bar{R}^3 / (\omega \mathcal{E}_0)]^2, \quad (2)$$

где $\mathcal{E}_0 = m^2 e^5 \hbar^{-4} \sim 2 \cdot 10^7 \text{ Гс}$, $\Omega_0 = m e^4 \hbar^{-3} \sim 4 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ - атомные масштабы напряженности электрического поля и частоты, $\bar{R} = \langle R \rangle$. При $R \sim 50 \text{ \AA}$ достаточно ограничиться другим предельным случаем - двухуровневым резонансным приближением. Будем считать, что доминирующий вклад в отклик системы дают межзонные переходы лишь между одной парой уровней, находящейся в точном резонансе с электромагнитным полем на частоте ВГ 2ω (см. вставку *b* на рис.). При этом, наряду с однородным уширением уровня в зоне проводимости, характеризуемым спектральной шириной γ , нужно учесть и неоднородное уширение, связанное со статистическим разбросом в размерах микрокристаллитов. Тогда имеет место следующая оценка:

$$\langle |L(2\omega)\alpha_2(\omega)|^2 \rangle \sim [\Omega_0^2 \bar{R}^3 f(\rho_{\text{рез}}) / (\omega \gamma \mathcal{E}_0)]^2, \quad (3)$$

где $f(\rho)$ - функция распределения случайной величины $\rho = R/\bar{R}$, $\rho_{\text{рез}} = R_{\text{рез}}/\bar{R}$, $R_{\text{рез}}$ - значение R , при котором достигается точный резонанс. При выводе (3) мы считали, что $R_{\text{рез}} \sim \bar{R}$ и функция f меняется достаточно медленно: $f'(\rho_{\text{рез}})\hbar\gamma/\epsilon \lesssim 1$, где $\epsilon = \pi^2 \hbar^2 / (2m_c \bar{R}^2)$ - масштаб размерного квантования энергии в зоне проводимости, m_c - эффективная масса электрона в зоне проводимости.

В исследуемой системе $n\bar{R}^3 = \text{const} \sim 10^{-2}$ и $l \sim n^{-1/3}$. С учетом этих соотношений из (1) - (3) получим следующую оценку для отношения интенсивностей ВГ при $\bar{R} = 50 \text{ \AA}$ и $\bar{R} = 500 \text{ \AA}$:

$$K \equiv I_{2\omega}(\bar{R} = 50 \text{ \AA}) / I_{2\omega}(\bar{R} = 500 \text{ \AA}) \sim 10^{-3} [\Omega_0 \gamma^{-1} f(\rho_{\text{рез}})]_{R=50 \text{ \AA}}^2. \quad (4)$$

Взяв экспериментальное значение $K \sim 10^2$, получим из (4): $\Omega_0 \gamma^{-1} f \sim 3 \cdot 10^2$, откуда при $\hbar \gamma \sim 10^{-2}$ эВ $f \sim 10^{-1}$, то есть доля резонансных кристаллитов, определяемая величиной $f(\rho_{\text{рез}}) \hbar \gamma / \epsilon$, должна составлять $\sim 1\%$. Сделанные оценки показывают, что резонанс на частоте ВГ в оптическом отклике микрокристаллитов при $\bar{R} \sim 50 \text{ \AA}$ вполне может обеспечить наблюдавшееся в эксперименте усиление генерации ВГ при уменьшении \bar{R} .

Таким образом, впервые наблюдалась генерация отраженной ВГ в композитных материалах - стеклах, содержащих микрокристаллиты CdSe. На наш взгляд, обнаруженные диффузность и деполяризация излучения ВГ объясняются хаотической ориентацией микрокристаллитов, приводящей к флуктуациям нелинейной восприимчивости системы, а сильная размерная зависимость интенсивности ВГ связана с резонансными эффектами в оптическом отклике микрокристаллитов, обусловленными размерным квантованием электронного спектра.

Авторы благодарят Л.В.Келдыша и Ал.Л.Эфроса за интерес к работе и полезные замечания.

1. Y.R.Shen, J.Vac.Sci.Technol. B **3**, 1464 (1985).
2. G.L.Richmond et al., Progress Surf.Sci. **28**, 1 (1988).
3. T.F.Heinz, M.M.T.Loy, J.Vac.Sci.Technol. B **3**, 1467 (1985).
4. I.R.Girling et al., J.Opt.Soc.Am. B **4**, 950 (1987); D.B.Neal, M.C.Petty, G.G.Roberts et al., Electronics Lett. **22**, 460 (1986); I.Ledoux et al., Thin Sol.Films **160**, 217 (1988); T.G.Zhang, C.H.Zhang and G.K.Wong, J.Opt.Soc.Am B **7**, 902 (1990).
5. O.A.Aktsipetrov, V.F.Dorfman, A.V.Ermushev et al., Diamond & Related Materials, 1992, to be published.
6. О.А.Акципетров, В.В.Верета, Л.И.Дайхин и др., Письма в ЖЭТФ **54**, 175 (1991).
7. О.А.Акципетров, С.Б.Апухтина, К.А.Воротилов и др., Письма в ЖЭТФ **54**, 562 (1991).
8. O.A.Aktsipetrov et al., Phys. Lett. A **117**, 239 (1986).
9. R.K.Jain and R.C.Lind, J.Opt.Soc.Am. B **73**, 647 (1983); K.C.Rustagi and C.Flytzanis, Opt.Lett. **9**, 344 (1984).
10. О.А.Акципетров, И.М.Баранова, Ю.А.Ильинский, ЖЭТФ **91**, 287 (1986).
11. А.И.Екимов, А.А.Онущенко, Письма в ЖЭТФ **14**, 337 (1984).