

01;07

Нелинейность показателя преломления диэлектрических нанокomпозитов в слабых оптических полях

© В.П. Дзюба, А.Е. Краснок, Ю.Н. Кульчин

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
E-mail: vdzyuba@iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 26 апреля 2010 г.

Впервые предложена теория низкопороговой оптической нелинейности диэлектрических нанокomпозитов в слабых полях лазерного излучения, описывающая особенности их нелинейного отклика. Показано, что наблюдаемый в экспериментах низкопороговый нелинейно-оптический отклик и его нетипичный характер поведения с ростом интенсивности обусловлены фотоиндуцированным внешним оптическим излучением дипольным электрическим моментом наночастиц, зависимостью разности населенности состояний носителей заряда наночастицы от интенсивности излучения и ориентацией наночастиц вдоль направления поляризации внешнего оптического поля.

Экспериментальные исследования последних лет нелинейно-оптических свойств нанокomпозитов [1–8], содержащих малые концентрации наночастиц из широкозонных полупроводников и диэлектриков, внедренных в диэлектрическую матрицу, показали, во-первых, что в этих средах при воздействии как наносекундных импульсов, так и непрерывного излучения видимого или ближнего инфракрасного диапазонов возникает низкопороговый (в импульсном режиме $P_{thr} < 0.5 \text{ nJ/cm}^2$ [1]) нелинейный отклик, который исчезает при высоких интенсивностях, а зависимость интенсивности прошедшего нанокomпозит излучения

от интенсивности входного излучения $P_{out}(P_{in})$ становится линейной. Во-вторых, несмотря на широкую запрещенную зону объемных образцов материала наночастиц (например, 7.2 eV для Al_2O_3), нелинейный отклик наблюдается в видимом и инфракрасном диапазоне частот [1–8]. В-третьих, он имеет место, если в спектре пропускания наночастиц присутствуют широкие полосы поглощения света, отсутствующие в объемном образце [1–4]. В-четвертых, существует частота излучения ω_p , отличная от центральной частоты полосы поглощения, при переходе через которую наблюдается смена знака нелинейной добавки показателя преломления нанокompозита [3,4]. Можно надеяться, что этот эффект найдет свое применение в различных оптических и оптоэлектронных устройствах, в частности, в устройствах, принципы работы которых основаны на мощном манипулировании оптическими характеристиками среды (датчики физических величин, управляемые волоконно-оптические световоды и т.д.)

В настоящей работе впервые предложена полуфеноменологическая теория оптической нелинейности эффективного показателя преломления диэлектрических нанокompозитов в поле слабого лазерного излучения, из которой следуют экспериментально наблюдаемые особенности их нелинейно-оптических свойств. Идея модели заключается в том, что главными факторами возникновения низкопороговой нелинейности показателя преломления являются: 1) дипольный электрический момент наночастицы, индуцированный внешним оптическим излучением и обусловленный возникновением отличной от тепловой разности населенности состояний носителей заряда наночастицы; 2) ориентация вектора поляризации наночастиц вдоль направления поляризации внешнего оптического поля. В модели используется предположение, что поляризационные свойства наночастицы можно описать с помощью тензора поляризации.

Наиболее простым с точки зрения описания нелинейных оптических свойств наносодержащих сред является „газ“ наночастиц. Сложнее по структуре, но более доступны жидкие и твердые нанокompозиты. Теоретическое описание нелинейного показателя преломления этих сред имеет много общего. Поэтому рассмотрим нанокompозит, состоящий из диэлектрических наночастиц, внедренных в изотропную жидкую прозрачную диэлектрическую матрицу с линейными оптическими свойствами и малым коэффициентом вязкости наночастицы. Пусть число наночастиц N в единице объема мало, чтобы можно было прене-

бречь взаимодействием наночастиц между собой. Пусть $\alpha = \{\alpha_{ij}\}$ — эффективный тензор поляризации наночастицы в такой матрице, что компоненты P_i электрического дипольного момента наночастицы, индуцированного внешним линейно поляризованным монохроматическим электромагнитным полем с частотой ω и вектором напряженности электрического поля \mathbf{E} , определяются непосредственно через внешнее, а не локальное поле. Введем две системы координат с общим началом: систему координат главных осей тензора поляризации произвольной наночастицы $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$ с ортами $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3)$ и лабораторную декартовую систему координат $\{X, Y, Z\}$ с ортами $(\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y, \mathbf{n}_z)$. В системе координат $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$ — вектор поляризации данной наночастицы $\mathbf{P} = \sum_j^3 \alpha_{jj}(\mathbf{n}_j \mathbf{E}) \mathbf{n}_j$. Если вектор \mathbf{E} направлен вдоль оси Z , то проекция вектора поляризации на эту ось равна

$$P_z = \sum_j^3 \alpha_{jj} E (\mathbf{n}_j \mathbf{n}_z)^2 = \sum_j^3 \alpha_{jj} E \cos^2 \theta_j, \quad (1)$$

где $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ — углы между \mathbf{E} и соответственно осями $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. В лабораторной системе координат $P_z = \alpha_{zz} E$ и, сравнивая это выражение с (1), находим $\alpha_{zz} = (\alpha_{11} \cos^2 \theta_1 + \alpha_{22} \cos^2 \theta_2 + \alpha_{33} \cos^2 \theta_3)$. Тензор поляризуемости $\chi = \{\chi_{ij}\}$ такой среды в первом приближении можно считать диагональным, и вектор поляризации единицы объема $\mathbf{D} = \chi_{zz} \mathbf{E}$. В этом выражении $\chi_{zz} = N \langle \alpha \rangle$, а скобки означают усреднение по углам ориентации вектора поляризации наночастицы. После несложных преобразований и учета равенства $1 = \cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3$ выражение для χ_{zz} записывается следующим образом: $\chi_{zz} = N(\alpha_0 + \Delta\alpha_1 Q_1 + \Delta\alpha_2 Q_2)$. Здесь величины $Q_1 = \langle \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{3} \rangle$ и $Q_2 = \langle \cos^2 \theta_2 - \frac{1}{3} \rangle$ по сути есть параметры ориентационного порядка наночастиц во внешнем поле, а $\alpha_0 = \frac{\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}}{3}$, $\Delta\alpha_1 = \alpha_{11} - \alpha_{33}$, $\Delta\alpha_2 = \alpha_{22} - \alpha_{33}$. Переориентация наночастицы во внешнем поле связана с изменением ее энергии взаимодействия $U = -\frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E})$ с этим полем. Поэтому функция распределения углов, а следовательно, и параметры порядка Q_1 и Q_2 зависят от интенсивности поля, а через компоненты α_{ij} и от частоты излучения. Величины этих параметров независимо от частоты и интенсивности света лежат в интервале от $-1/3$ до $2/3$. В случае равномерного распределения по

углам они равны нулю. Если один из параметров Q принимает значение $2/3$, то это означает, что вектор дипольного момента наночастицы \mathbf{P} ориентирован вдоль оси ($Q = 2/3$) и перпендикулярен двум остальным ($Q = -1/3$) осям. В области частот, где в спектрах пропускания света наночастиц присутствуют широкие полосы поглощения или набор относительно узких полос, компоненты тензора α_{ij} должны достигать максимальных значений, соответствующих дипольным переходам носителей зарядов из состояния $|n\rangle$ в состояние $|g\rangle$. Как известно, в этой области частот диагональные элементы тензора α_{ii} можно представить в виде [9]

$$\alpha_{ii}(\omega) = \sum_{n < g} \sum_g \frac{|\langle n | e r_1 | g \rangle|^2}{\hbar(\omega - \omega_{ng} + i\Gamma)ng} \Delta\rho_{ng}, \quad (2)$$

где суммирование производится по всем разрешенным оптическим переходам носителей заряда наночастицы с частотой перехода ω_{ng} , полушириной линии перехода Γ_{ng} и компонентой дипольного электрического момента $p_{ng}^i = \langle n | e r_i | g \rangle$. Индуцированная излучением разность населенности $\Delta\rho_{ng}$ состояний $|n\rangle$ и $|g\rangle$ является функцией интенсивности падающего излучения I и в приближении двухуровневой системы [9] равна

$$\Delta\rho_{ng}(I) = \left(1 - \sum_n \sum_g \frac{I/I_s}{(\omega - \omega_{ng})^2 + \Gamma_{ng}^2 (1 + I/I_s)} \Gamma_{ng}^2 \right) \Delta\rho_{ng}^0, \quad (3)$$

где $\Delta\rho_{ng}^0$ — равновесная тепловая разность населенности, а I_s — интенсивность насыщения, при которой из состояния $|n\rangle$ в состояние $|g\rangle$ накачивается $\Delta\rho_0/2$ носителей заряда. Комплексный нелинейный показатель преломления $n(\omega, I)$ нанокompозита в поле линейно поляризованного света с учетом выражений (2) и (3) запишется в следующем виде:

$$n(\omega, I) \approx n_0 \frac{2\pi\chi_{zz}(\omega, I)}{n_0} = n_0 + \sum_n \sum_g \Delta\rho_{ng}(\omega, I) \times \left[\frac{\omega - \omega_{ng}}{(\omega - \omega_{ng})^2 + \Gamma_{ng}^2} + i \frac{\Gamma_{ng}}{(\omega - \omega_{ng})^2 + \Gamma_{ng}^2} \right] A_{ng}(Q_1 Q_2), \quad (4)$$

где $A_{ng}(Q_1 Q_2) = \frac{2\pi N}{\hbar n_0} [\frac{1}{3} |\mathbf{p}_{ng}|^2 + Q_1 (|\mathbf{p}_{ng}^1|^2 - |\mathbf{p}_{ng}^3|^2) + Q_2 (|\mathbf{p}_{ng}^2|^2 - |\mathbf{p}_{ng}^3|^2)]$ является монотонно растущей функцией I . При интенсивности излучения, равной нулю, в отсутствие собственных дипольных моментов

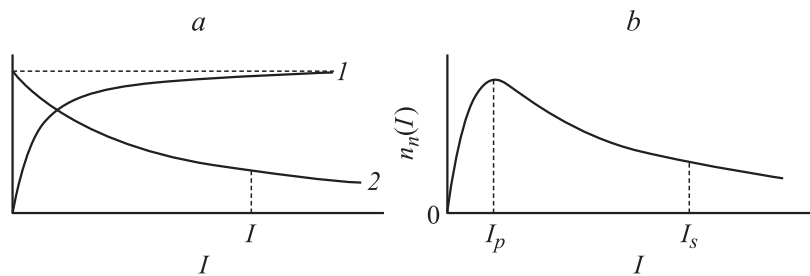
наночастиц $A_n(Q_1, Q_2) = 0$ и показатель преломления $n(\omega, I) = n_0$. Реальная часть показателя преломления, ответственная за рефракцию света, равна

$$n'(\omega, I) = n'_0 + \sum_n \sum_g \left\{ \left[1 - \left(\frac{(I/I_s)\Gamma_{ng}^2}{(\omega - \omega_{ng})^2 + \Gamma_{ng}^2(1 + I/I_s)} \right) \right] \times \frac{A_{ng}(Q_1 Q_2)(\omega - \omega_{ng})}{(\omega - \omega_{ng})^2 + \Gamma_{ng}^2} \Delta\rho_{ng}^0 \right\}. \quad (5)$$

Для электронной структуры диэлектрических наночастиц характерно наличие широких полос поглощения света, отсутствующих в объемном образце, широкой запрещенной зоны, подзоны разрешенных энергий электронов (экситонные, примесные и т.д.), лежащей в запрещенной зоне и прилегающей ко дну зоны проводимости, и уширенных квантово-размерных уровней (минизон) в зоне проводимости [10,11]. Учет электронной структуры наночастицы можно произвести, заменив в выражении (5) суммирование по состояниям $|g\rangle$ интегрированием в пределах от $(\omega_n - \Delta\omega_1)$ до $(\omega_n + \Delta\omega_2)$ с плотностью состояний, равных g_1 и g_2 соответственно. Здесь ω_n — частота межзонного перехода из состояния $|n\rangle$ в зону проводимости, $\Delta\omega_1$ — ширина подзоны разрешенных энергий, лежащей в запрещенной зоне, $\Delta\omega_2$ — ширина минизоны квантово-размерных уровней, соответствующей состояниям $|g\rangle$. Для упрощения получаемых выражений будем полагать плотности состояний, величины Q_1 и Q_2 не зависящими от частоты, а $\Gamma_{ng} = \Gamma_n$. Переходя в (5) от суммирования к интегрированию по частоте, получим

$$n'(\omega, I) = n'_0 + \frac{\hbar}{2} \sum_n A_n(Q_1, Q_2) \Delta\rho^0 \left[g_1 \ln \frac{(\omega - (\omega_n - \Delta\omega_1))^2 + \Gamma_n^2(1 + \frac{I}{I_s})}{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma_n^2(1 + \frac{I}{I_s})} + g_2 \ln \frac{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma_n^2(1 + \frac{I}{I_s})}{(\omega - (\omega_n + \Delta\omega_2))^2 + \Gamma_n^2(1 + \frac{I}{I_s})} \right]. \quad (6)$$

Для наночастиц Γ_n может быть значительно больше величин Γ_{ng} , характерных для молекул. В пользу этого свидетельствует существенное уширение полос поглощения в наночастицах по сравнению с объемным образцом. Выражение (6) показывает, что нелинейная часть показателя преломления $n_n(I)$ как функция от интенсивности внешнего излучения



Поведения величин: *a* — нормированной на единицу $A_n(Q_1, Q_2)$ (I) и $\Delta\rho_{ng}(I)$ (2); *b* — нелинейной части показателя преломления $n_n(I)$ с ростом интенсивности излучения. (Схематично).

описывается произведением $A_n(Q_1, Q_2)$ и логарифмов, заключенных в квадратные скобки. Поведение этих множителей с ростом интенсивности излучения противоположно, что иллюстрирует рисунок.

С ростом интенсивности излучения величина $A_n(Q_1, Q_2)$ быстро растет (см. рисунок, *a*), достигая максимума (полная ориентация наночастиц вдоль поля), а значения логарифмов в нелинейной части показателя $n'(\omega, I)$ уменьшаются до нуля (см. рисунок, *a*). Физически это соответствует равенству нулю разности населенности $\Delta\rho_{ng}$. Конкуренция этих двух противоположно направленных процессов приводит к тому, что нелинейная часть показателя преломления нанокompозита с ростом интенсивности внешнего излучения при ее малых значениях довольно быстро растет, достигая максимума с последующим спадом до нуля (см. рисунок, *b*). В экспериментах подобная зависимость показателя преломления проявляется в виде саморефракции лазерного луча и нелинейности в зависимости интенсивности прошедшего нанокompозит излучения от интенсивности входного излучения $P_{out}(P_{in})$ [1–6].

Из выражения (6) следует важный вывод. Если $(\omega - \omega_n) > 0$, то нелинейная часть показателя преломления положительна. Если $(\omega - \omega_n) < 0$, то существует частота излучения ω_p , при переходе через которую знак нелинейной добавки меняется на противоположный. В частности, если $g_1 = g_2$, то $\omega_p = \omega_n - \frac{\Delta\omega_1 - \Delta\omega_2}{2}$ и при $\omega > \omega_p$ она положительна. Такое явление смены знака нелинейной добавки наблюдалось экспериментально в работах [3,4] при частотах, соответствующих 2 eV. Согласно (6), смена знака нелинейной добавки должна про-

исходить при разности $(\Delta\omega_1 - \Delta\omega_2)$, соответствующей 3.4 eV. При этом ширина запрещенной зоны, как следует из работ [1,3,9], равна 3.7 eV, а полоса поглощения имеет очень размытый длинноволновый край.

Другой экспериментально известный факт вытекает из выражения (6), когда разность $(\omega - \omega_n) \gg (\Delta\omega_1, \omega_2)$. При этом показатель преломления нанокompозита становится линейным. Это означает, что низкочастотный нелинейно-оптический отклик наблюдается в области частот, лежащих в полосе поглощения.

К сожалению, нам известна только одна работа [11], в которой на основе экспериментальных данных произведена косвенная оценка нелинейной добавки показателя преломления n_n^{ex} . Поэтому для сравнения теоретических величин n_n используем работы [11] и [3], по экспериментальным результатам которых можно сделать оценку n_n^{ex} . В них наблюдались фотоиндуцированная оптическим излучением (не тепловая) самофокусировка лазерного луча, проходящего кювету с диэлектрическим жидким нанокompозитом, и образование интерференционных колец, по числу которых M можно определить нелинейную добавку к показателю преломления. В работе [3] в зависимости от интенсивности лазерного излучения длиной волны 633 nm наблюдалось от 2 до 4 светлых колец. При толщине слоя нанокompозита $l = 20$ nm, используя выражение [11] $M = \frac{|n_n^{ex}|l}{\lambda}$, нетрудно определить, что величина $n_n^{ex} \approx 0.13 \cdot 10^{-3}$ для $M = 4$ и $n_n^{ex} \approx 0.65 \cdot 10^{-4}$ для $M = 2$. Концентрация $N \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, а размеры 40–50 nm. Показатель преломления матрицы $n_0 \approx 1.4$, а наночастиц (материал Al_2O_3) около 1.7. Ширина запрещенной зоны наночастиц 3.7 eV, а энергия кванта лазерного излучения 1.96 eV. В данном случае наиболее вероятен дипольный переход электрона в экситонное состояние, так как энергия кванта света меньше ширины запрещенной зоны наночастицы. В силу ее маленького объема ($\sim 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$) в наночастице будет осуществляться незначительное число таких переходов. Поэтому воспользуемся выражением (5) для оценки n_n . Для малых интенсивностей лазерного излучения и малого числа возможных переходов $n_n(I) \sim \frac{A_{ng}(Q_1, Q_2)(\omega - \omega_{ng})}{(\omega - \omega_{ng})^2 + \Gamma_{ng}^2} \Delta\rho_{ng}^0$, где $\Delta\rho_{ng}^0 \approx 1$. Дипольный электрический момент, возбуждаемый переходом, для таких размеров наночастиц пропорционален их размеру $p_{ng} \approx \Lambda ea$, где формфактор $\Lambda \sim 1$ [10–12]. Используемые в работе [3] наночастицы имеют широкую полосу поглощения и $\lambda = 633$ nm лежит в полосе поглощения, поэтому ω_{ng} равна центральной частоте, соответствующей

Нелинейность показателя преломления диэлектрических нанокомпозитов в слабых оптических полях

λ, nm	$\frac{1}{2\pi}(\omega - \omega_{ng}), \text{Hz}$	n_{ng}^{ex}	n_n
436 [11]	$\sim 8 \cdot 10^{12}$	$8.75 \cdot 10^{-5} - 7.0 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$
510 [11]	$\sim 1.6 \cdot 10^{12}$	$3.57 \cdot 10^{-3}$	$0.4 \cdot 10^{-3} - 1.3 \cdot 10^{-3}$
872 [11]	$\sim 4 \cdot 10^{12}$	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-3} - 0.28 \cdot 10^{-3}$
633 [3]	$\sim 10^{15}$	$0.13 \cdot 10^{-3} - 0.65 \cdot 10^{-4}$	$0.32 \cdot 10^{-4} - 0.96 \cdot 10^{-4}$

длине волны 355 nm. При этом $(\omega - \omega_{ng})^2 \gg \Gamma_{ng}^2$. Используя выражение для $A_{ng}(Q_1, Q_2)$, находим $n_n \approx 0.32 \cdot 10^{-4}$ для малых интенсивностей (Q_1 и Q_2 близки к нулю) и $n_n \approx 0.96 \cdot 10^{-4}$ при полной ориентации наночастиц вдоль поля. В работе [11] в качестве нанокомпозита использовалась эмульсия квантовых точек CdSe/ZnS в толуоле размером 1.9 и 2.6 nm и концентрацией $\sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$. Как и в предыдущем случае, частоты излучения лазера лежали в полосах поглощения и $(\omega - \omega_{ng}) \sim (10^{12} - 10^{13}) \text{Hz}$. Результаты теоретической оценки n_n и косвенно измеренные значения n_{ng}^{ex} , приведенные в работах [11] и [3], представлены в таблице.

Для длин волн 436 и 510 nm нелинейная добавка положительна, а для излучения с $\lambda = 872 \text{nm}$ — отрицательна. В соответствии с теорией это значит, что для излучения с длинами волн 436 и 510 nm осуществлялся переход электронов в зону проводимости на квантово-размерные уровни, которые для данных размеров наночастиц должны быть хорошо выраженными, а для излучения с $\lambda = 872 \text{nm}$ — в режим сильного конфайнмента экситонных состояний. Плотность таких состояний из-за малых размеров квантовых точек мала, возможно, в среднем менее единицы на одну квантовую точку, и поэтому теоретическая оценка дает завышенное по сравнению с экспериментальным значение нелинейной части показателя преломления. Из-за ограниченного объема статьи мы более подробно остановились на нелинейной рефракции, оставив без внимания рассеяние и поглощение света, которые аналогично можно исследовать, используя выражение (4).

Хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментом предложенной теоретической модели позволяет сказать, что низкочастотный нелинейно-оптический отклик диэлектрических нано-

структур и его поведение с ростом внешнего излучения обусловлены фотоиндукционным дипольным электрическим моментом наночастиц, зависимостью разности населенности состояний носителей заряда наночастицы от интенсивности излучения и их ориентацией вдоль направления поляризации внешнего оптического поля.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 27, проект 09-И-П27-06, и программы фундаментальных исследований ОФН РАН, проект 09-И-ОФН-07.

Список литературы

- [1] *Михеева О.П., Сидоров А.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 6. С. 77–82.
- [2] *Виноградова С.П., Марухина Г.С., Сидоров А.И.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 12. С. 79–82.
- [3] *Кульчин Ю.Н., Щербаков А.В., Дзюба В.П., Вознесенский С.С., Микаэлян Г.Т.* // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. В. 2. С. 154–162.
- [4] *Кульчин Ю.Н., Щербаков А.В., Дзюба В.П., Вознесенский С.С.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 14. С. 1–7.
- [5] *Bindu Kriashnan, Litty Irimpan, Nampoori P., Radhakrishnan P.* // Optical Materials. 2008. V. 31. Is. 2. P. 361.
- [6] *Litty Irimpan, Bindu Kriashnan, Nampoori V.P.N., Radhakrishnan P.* // Applied Optics. 2008. V. 47. Is. 24. P. 4345.
- [7] *Bindu Kriashnan, Litty Irimpan, Nampoori V.P.N., Kumar V.* // Physica E. 2008. V. 40. Is. 8. P. 2787.
- [8] *Сидоров А.И., Виноградова О.П., Бандюк О.В.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 6. С. 70–75.
- [9] *Шен И.Р.* Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989. 557 с.
- [10] *Кульчин Ю.Н., Дзюба В.П., Щербаков А.В.* // ФТП. 2009. Т. 43. В. 3. С. 349–356.
- [11] *Витухновский А.Г., Исаев А.А., Лебедев В.С.* // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 110–117.