

Нелинейное поглощение углеродных нанотрубок на межподзонных переходах

А.М. Буньков^{1,*}, А.А. Мкртчян¹, А.И. Давлетханов², А.А. Соколик³,
Д.В. Красников¹, А.Г. Насибулин¹, Ю.Г. Гладуш¹

¹ Сколковский институт науки и технологий

² Institute of Quantum Materials and Technologies, Karlsruhe Institute of Technology

³ Институт спектроскопии РАН

*E-mail: alexey.bunkov@skoltech.ru

DOI:10.31868/RFL.2024.44-46

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) поглощают свет в ближнем инфракрасном диапазоне за счет межзонных (interband) переходов, энергия которых варьируется с диаметром ОУНТ. Межзонные переходы происходят, если поглощаемое излучение поляризовано вдоль углеродной нанотрубки. С увеличением мощности накачки пленка ОУНТ просветляется, т.к. межзонные переходы подавляются. Данный эффект насыщаемого поглощения позволяет получить в волоконном лазере ультракороткие импульсы (сотни фс). В работе [1] было показано, как более выраженное нелинейное поглощение на первом межзонном переходе S_{11} способствует генерации таких импульсов. Нелинейные оптические свойства, в частности глубину модуляции, можно менять с помощью электрохимического допинга [1, 2], который смещает химический потенциал μ . Когда μ находится в одной из зон, низкоэнергетические межзонные переходы подавлены, а глубина модуляции минимальна.

Однако при сильном допинге, когда μ пересекает несколько внутризонных (subband) уровней, становятся возможны межподзонные (intersubband) переходы, если поглощаемый свет поляризован перпендикулярно к углеродной нанотрубке [3]. Поглощение на межподзонных переходах связывают [3, 4] с появлением плазмона (intersubband plasmon – ISBP), обладающего характерной энергией $\hbar\omega_p$, которая зависит не только от диаметра нанотрубок, но и от μ . На спектрах линейного поглощения (при малой мощности накачки) неполяризованного света видно (см. Рис. 1а), что с увеличением абсолютного значения хим. потенциала сначала подавляются низкоэнергетические межзонные переходы S_{11} , S_{22} , затем на длине волны, близкой к длине волны S_{22} , появляется плазмонный пик, что при дальнейшем допинге смещается в коротковолновую область. Подобный линейный отклик изучался ранее как теоретически [5], так и экспериментально [4, 6].

В данной работе впервые исследуется нелинейный отклик ОУНТ на межподзонных переходах. Экспериментальные данные (Рис. 1б) получены для пленки случайно ориентированных ОУНТ, нанесенной на сполированное оптическое волокно. Использовался оптоволоконный лазер, излучающий ультракороткие импульсы с центральной длиной волны ~ 1550 нм, поляризованные перпендикулярно к плоскости пленки. Методика электрохимического допинга описана в [1, 2].

Из Рис. 1б видно, что в отсутствии допинга (черная кривая) есть слабая нелинейность за счет незначительного количества нанотрубок, расположенных поперек плоскости пленки. При слабом смещении хим. потенциала пропускание (transmittance) слегка растет (красная и синяя кривые), а глубина модуляции уменьшается, что связано с подавлением S_{22} . Т.к. большинство трубок лежит в плоскости пленки, то при сильном смещении μ пропускание заметно падает

(фиолетовая и коричневая кривые), а глубина модуляции, наоборот, повышается, что происходит из-за межподзонных переходов.

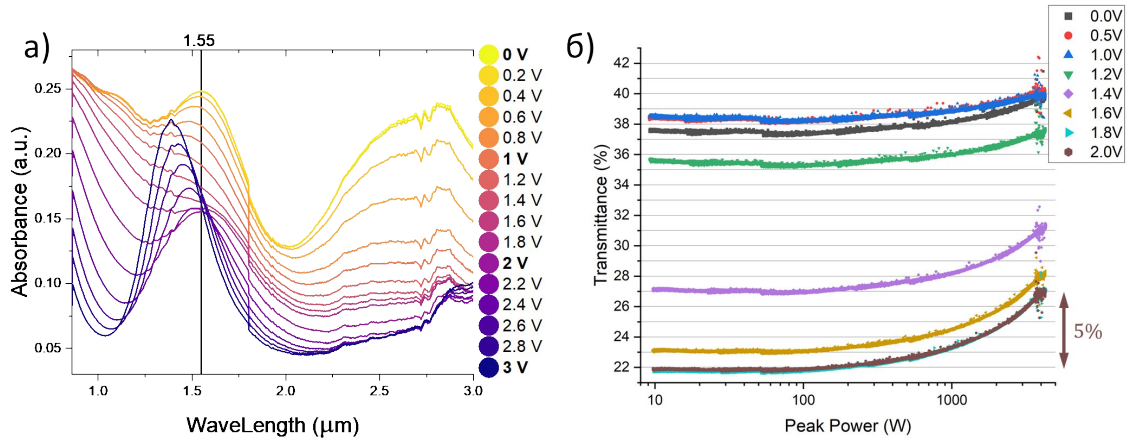


Рис. 1. Измеренная зависимость (а) – линейного поглощения неполяризованного света – и (б) – нелинейного пропускания света, поляризованного перпендикулярно к пленке – от подаваемого на электрохимическую ячейку напряжения, меняющего уровень допинга.

Для объяснения наблюдаемого поведения в случае с перпендикулярной поляризацией проводился расчет диэлектрической восприимчивости $\Pi_{\perp}$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\perp}$ одиночной нанотрубки:

$$\Pi_{\perp}(\omega) = \frac{2}{A} \sum_{pk_{\parallel}\gamma\gamma'} \left| \langle \psi_{pk_{\parallel}\gamma} | \psi_{p+1,k_{\parallel}\gamma'} \rangle \right|^2 \frac{f_{pk_{\parallel}\gamma} - f_{p+1,k_{\parallel}\gamma'}}{\hbar\omega + E_{pk_{\parallel}\gamma} - E_{p+1,k_{\parallel}\gamma'} + i\delta},$$

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) = 1 - \frac{e^2 d}{4\varepsilon_0 \varepsilon_s} \Pi_{\perp}(\omega),$$

где ω – частота падающего фотона, A – площадь поверхности нанотрубки, ψ – волновая функция электрона в нанотрубке, f – статистика Ферми-Дирака, E – энергия внутризонного уровня, p – номер этого энергетического уровня, $k_{\parallel}$ – волновое число для направления вдоль нанотрубки, γ, γ' – индексы зон, δ – характерная ширина перехода, e – элементарный заряд, d – диаметр нанотрубки, ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε_s – диэлектрическая проницаемость ионной жидкости. Волновые функции вычислялись в рамках модели трех ближайших соседей (third-nearest-neighbor tight-binding model) [7].

Зная функции $\Pi_{\perp}$ и $\varepsilon_{\perp}$, можно найти поглощаемую одной нанотрубкой мощность W для заданной частоты ω :

$$W(\omega) = -\langle S \rangle A \frac{e^2 d^2}{8\varepsilon_0 \varepsilon_s c} \omega \operatorname{Im} \frac{\Pi_{\perp}(\omega)}{\varepsilon_{\perp}(\omega)},$$

где $\langle S \rangle$ – средняя интенсивность падающего излучения, c – скорость света в вакууме. Поглощение W зависит от температуры электронного газа T и от хим. потенциала $\mu(T)$. Лазерный импульс шириной Δt увеличивает энергию электронов на $W\Delta t$. Новая энергия соответствует новой установившейся температуре, что изменит само поглощение (см. Рис 2). При большой накачке, а следовательно, при большой температуре, плазмонный пик уширится и сместится в коротковолновую область, отдаляясь от рабочей длины волны лазера. Т.о. нелинейный отклик на межподзонных переходах обязан двум эффектам: температурному уширению и синему смещению.

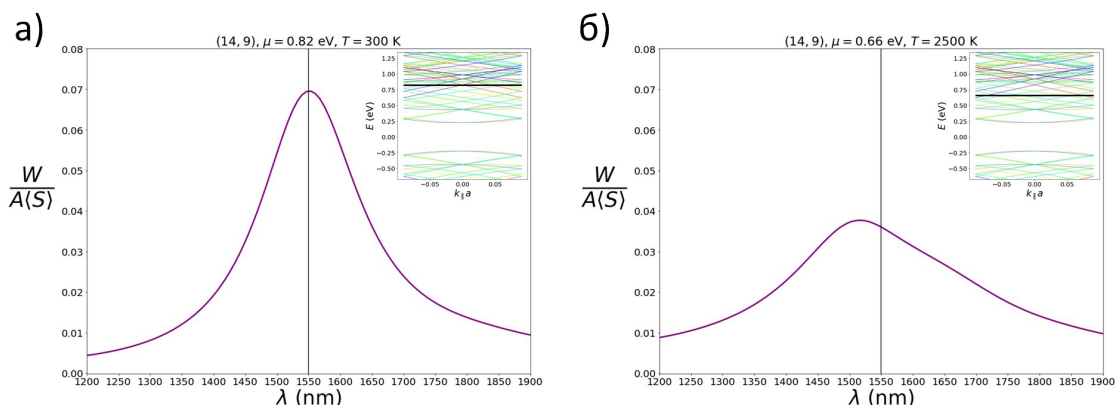


Рис. 2. Результаты вычисления поглощения света, поляризованного перпендикулярно к допированной нанотрубке с хиральностью (14, 9). (а) Плазмонный пик при комнатной температуре ($T = 300$ K) и некотором сильном уровне допинга, соответствующем $\mu = 0.82$ eV, находится на рабочей длине волны лазера 1550 нм (черная вертикальная линия). (б) Плазмонный пик размывается и смещается в коротковолновую область после изменения температуры электронного газа за счет поглощения ($T = 2500$ K, $\mu(T) = 0.66$ eV). Вложенные графики – часть зонной структуры данной нанотрубки с выделенным положением хим. потенциала (черная горизонтальная линия).

Литература

- [1] Y.G. Gladush, A.A. Mkrtchyan et al, *Nano Letters* **19**, 5836-5843 (2019)
- [2] A.I. Davletkhanov, A.A. Mkrtchyan et al, *Nanophotonics* **12**, 4229-4238 (2023)
- [3] K. Sasaki, S. Murakami, H. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 163109 (2016)
- [4] K. Yanagi, R. Okada et al, *Nat. Commun.* **9**, 1121 (2018)
- [5] D. Satco, A.R.T. Nugraha et al, *Phys. Rev. B* **99**, 075403 (2019)
- [6] D. Satco, D.S. Kopylova et al, *ACS Applied Electronic Materials* **2**, 195-203 (2020)
- [7] J.D. Correa, A.J.R. da Silva, M. Pacheco, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 275503 (2010)