Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 1, с. 10 – 20 © 2021 г. 10 января

Долинная ориентация электронов и экситонов в атомарно-тонких дихалькогенидах переходных металлов (Миниобзор)

М. М. Глазов[1)], *Е. Л. Ивченко*

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 10 ноября 2020 г.
После переработки 10 ноября 2020 г.
Принята к публикации 11 ноября 2020 г.

В данной обзоре изложены основные аспекты физических явлений, связанных с оптической ориентацией спиновых и долинных степеней свободы в монослоях дихалькогенидов переходных металлов и ван-дер-ваальсовых гетероструктурах на их основе. Особенности зонной структуры и спин-орбитального взаимодействия в таких системах приводят к тому, что оптические переходы под действием циркулярно поляризованного света происходят в разных долинах $\mathbf{K}_+$ и $\mathbf{K}_-$ зоны Бриллюэна, поэтому оптическая ориентация носителей заряда и экситонов сопровождается их долинной поляризацией. Изложены основные особенности зонной структуры монослоев дихалькогенидов переходных металлов и описаны экситонные эффекты, приведены результаты теоретических исследований долинной ориентации экситонов и электронов при однофотонном поглощении. Исследован линейно-циркулярный дихроизм и долинная ориентация свободных носителей заряда и экситонов при многофотонном поглощении. Обсуждаются эффекты, связанные с тригональной симметрией монослоев, включая инверсию долинной поляризации при двухфотонных переходах и генерацию второй гармоники. Рассмотренные теоретические модели проиллюстрированы экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S123456782101002X

1. Введение. Исследование процессов оптической ориентации спинов носителей заряда, спиновой динамики, проявления спиновой поляризации в оптическом отклике полупроводников и полупроводниковых наносистем вылилось в активно развивающуюся область современной физики [1–4]. Появление новых материальных систем с необычной кристаллической и зонной структурой стимулирует теоретические и экспериментальные исследования в этой области.

Последние несколько лет в физике полупроводниковых наносистем особое место заняли структуры с "экстремальной" двумерностью – графен, монослои дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), монослои гексагонального нитрида бора и ван-дер-ваальсовы гетероструктуры на их основе [5, 6]. В монослоях ДПМ [7–10], наиболее исследованными представителями которых являются MoS_2, $MoSe_2$, WS_2 и WSe_2 и которым посвящен данный миниобзор, сильное спин-орбитальное взаимодействие и специфическая симметрия кристаллической решетки приводят к тому, что прямая запрещенная зона формируется в точках $\mathbf{K}_\pm$ на границах шестиугольной зоны Бриллюэна. Свет заданной циркулярной поляризации σ^+ или σ^- в дипольном приближении поглощается в долине $\mathbf{K}_+$ или $\mathbf{K}_-$, соответственно, при этом спиновая ориентация носителей заряда сопровождается их долинной ориентацией [9, 11–16]. Еще одной особенностью монослоев ДПМ является сильное кулоновское взаимодействие, которое приводит к тому, что оптический отклик таких структур связан с экситонами Ванье–Мотта, обладающими значительной энергией связи $100 \div 500$ мэВ [17–20]. Тонкая структура энергетического спектра, а также динамика спиновых и долинных степеней свободы экситонов активно исследуется экспериментально и теоретически в таких экстремально-двумерных системах [21–30].

Цель данной работы – краткий обзор особенностей долинной ориентации носителей заряда и экситонов в монослоях ДПМ с акцентом на эффекты, связанные с особенностями симметрии системы, энергетического спектра и кулоновского взаимодействия. В разделе 2 приведены базовые сведения о кристаллической и электронной структуре монослоев ДПМ, изложена специфика экситонных состояний. Раздел 3 посвящен оптической ориентации электронов и экситонов при однофотонных переходах, а также особенностям долинной динамики эк-

[1)]e-mail: glazov@coherent.ioffe.ru

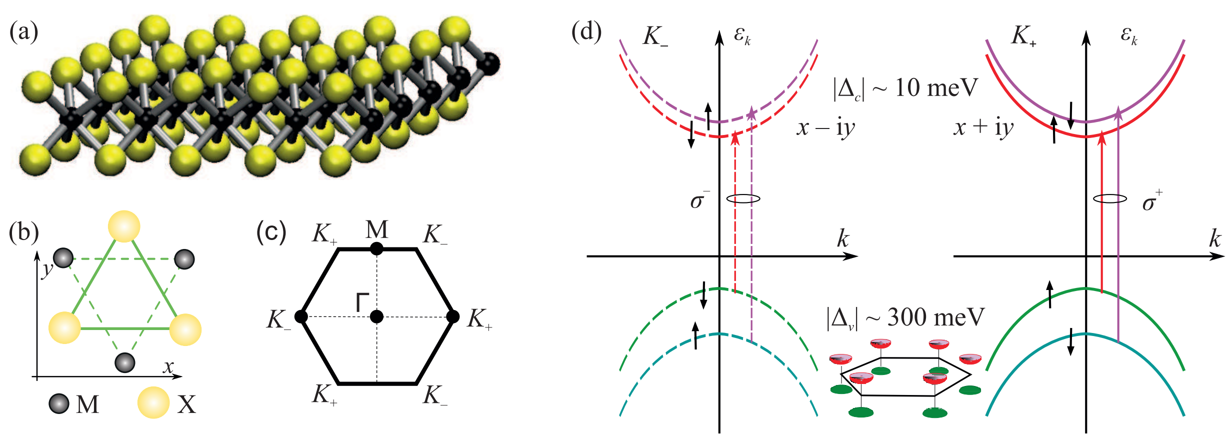

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схематическое изображение кристаллической структуры мономолекулярного слоя ДПМ, описываемого химической формулой MX_2. Черные шарики – атомы металла (M), желтые – халькогена (X). (b) – Расположение атомов, проекция на плоскость. (c) – Двумерная зона Бриллюэна. (d) – Схема энергетических зон вблизи точек $\mathbf{K}_\pm$ и правила отбора при нормальном падении излучения. Переходы под действием света заданной циркулярной поляризации идут с сохранением спина электрона и изменением компоненты углового момента орбитальной блоховской функции на ± 1

ситонов, связанной с дальнодействующим электрон-дырочным обменным взаимодействием. Далее в разделе 4 изложена специфика многофотонных переходов в монослоях ДПМ, а в разделе 5 описаны проявления специфической тригональной симметрии и отсутствия центра инверсии в линейном и нелинейном оптическом отклике монослоев ДПМ.

2. Основные особенности монослоев ДПМ. На рисунке 1a, b схематически представлена кристаллическая структура и расположение атомов в монослоях ДПМ. Мономолекулярный слой описывается точечной группой D_{3h}, горизонтальная плоскость отражения проходит через слой атомов металла. Элементарная ячейка содержит атом металла и два атома халькогена, расположенных в плоскостях над и под плоскостью металлов. Зона Бриллюэна представляет собой правильный шестиугольник, рис. 1c, прямая запрещенная зона реализуется в точках $\mathbf{K}_\pm$, связанных операцией инверсии времени. Точечная группа волнового вектора в точках $\mathbf{K}_\pm$ – C_{3h}. Вблизи точек $\mathbf{K}_\pm$ дисперсия электронов в валентной зоне и зоне проводимости параболическая, рис. 1d. Отметим, что в точках $\mathbf{K}_\pm$ спиновое вырождение зон полностью снято, а симметрия по отношению к инверсии времени связывает состояния с противоположными спинами в разных долинах.

В рамках минимальной модели эффективный гамильтониан размерности 2×2, описывающий состояния зоны проводимости и валентной зоны с параллельными спинами $s = +1/2$, вблизи точки $\mathbf{K}_+$ имеет вид [9, 19, 31]

$$\mathcal{H}_+ = \begin{pmatrix} E_g/2 & \gamma(k_x - \mathrm{i}k_y) \\ \gamma(k_x + \mathrm{i}k_y) & -E_g/2 \end{pmatrix}. \qquad (1)$$

Здесь $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ – двумерный волновой вектор электрона, отсчитанный от точки $\mathbf{K}_+$, γ – параметр, пропорциональный междузонному матричному элементу оператора импульса, E_g – ширина запрещенной зоны. Для пары спиновых подуровней с $s = -1/2$ в той же долине гамильтониан имеет вид (1) с заменой $E_g \to E_g + \Delta$, где Δ – сумма спин-орбитальных расщеплений зоны проводимости и валентной зоны. Отметим, что в структурах на основе молибдена и вольфрама порядок спиновых подзон проводимости различный [19, 31]. Эффективный гамильтониан в долине $\mathbf{K}_-$ получается из выражения (1) путем замен $k_x \pm \mathrm{i}k_y \to k_x \mp \mathrm{i}k_y$. Отметим, что характерные величины E_g составляют около 2 эВ, а эффективные массы электронов и дырок $\sim 0.5m_0$, где m_0 – масса свободного электрона [19, 31–35]. Энергетический спектр электрона с гамильтонианом (1) имеет дираковский вид

$$\varepsilon_{\lambda,k} = \lambda\varepsilon_k, \quad \varepsilon_k = \sqrt{(E_g/2)^2 + \gamma^2k^2}, \qquad (2)$$

где $\lambda = +$ соответствует зоне проводимости, а $\lambda = -$ – валентной зоне.

Перейдем теперь к описанию экситонных состояний в монослоях ДПМ. Отличительной особенностью таких структур является их значительный диэлектрический контраст, который приводит к отличию потенциальной энергии притяжения электрона и дырки от кулоновской $V(\rho) \propto -1/\rho$, где ρ –

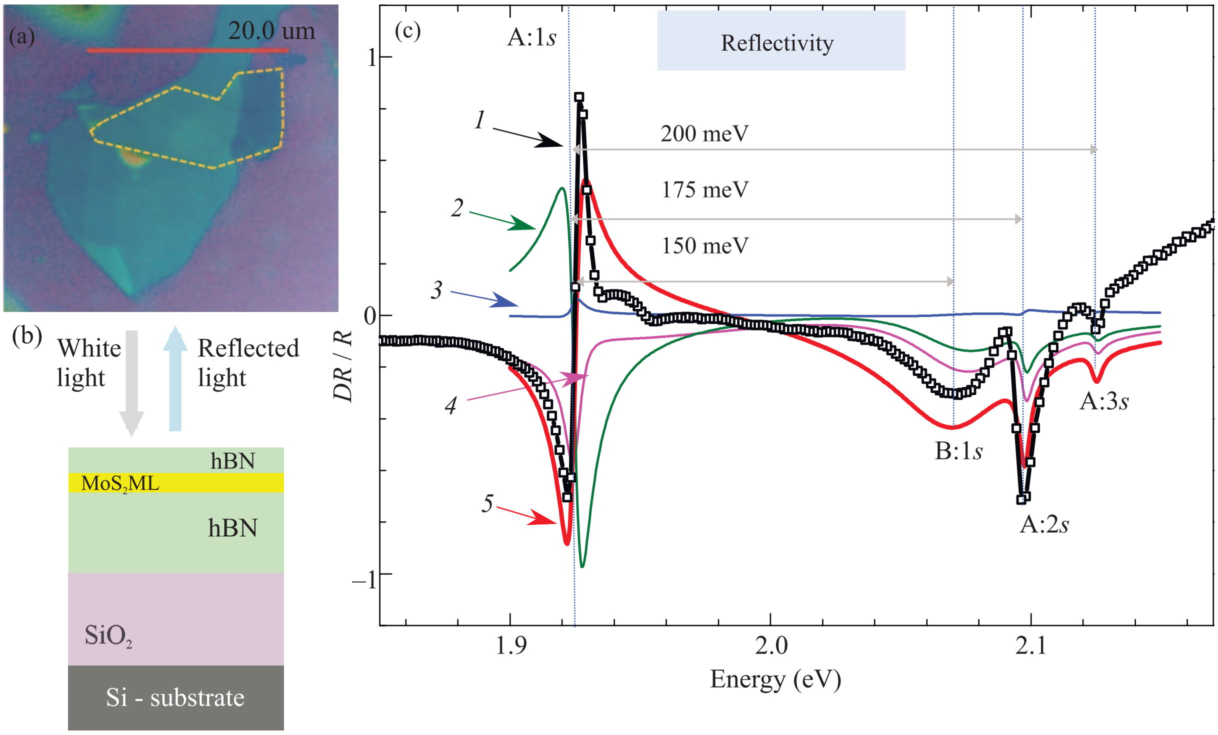

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Фотография в оптическом микроскопе структуры с монослоем MoS_2. (b) – Схема структуры. (c) – Дифференциальный коэффициент отражения DR/R, где DR – разность коэффициентов отражения света от структуры с монослоем и без него: точки *1* – эксперимент, кривые – модельные расчеты с разными толщинами слоев: *2* (зеленая) – $L_{\mathrm{hBN}} = 155$ нм, $L_{\mathrm{SiO_2}} = 83$ нм; *3* (синяя) – $L_{\mathrm{hBN}} = 90$ нм, $L_{\mathrm{SiO_2}} = 83$ нм; *4* (фиолетовая) – $L_{\mathrm{hBN}} = 135$ нм, $L_{\mathrm{SiO_2}} = 114$ нм. Наилучшее согласие достигнуто для толщин слоев $L_{\mathrm{hBN}} = 7$ нм, $L_{\mathrm{SiO_2}} = 83$ нм (красная кривая *5*) в согласии с данными атомно-силовой микроскопии (AFM). Толщина покрывающего слоя $L_{\mathrm{cap}} = 10$ нм. Из [40]

расстояние между электроном и дыркой в плоскости монослоя. Как правило, для учета диэлектрической экранировки используется модель Рытовой–Келдыша [36, 37] (см. работы [38, 39], где обсуждаются применимость и обобщения этой модели для структур с экстремальной двумерностью), фурье-образ потенциальной энергии в которой имеет следующий компактный вид:

$$V(q) = -\frac{2\pi e^2}{\varkappa q(1+qr_0)}. \qquad (3)$$

Здесь q – волновой вектор, $\varkappa$ – диэлектрическая проницаемость среды, окружающей монослой, а r_0 – эффективный радиус экранировки, который определяется поляризуемостью монослоя. При малых q (расстояния $\rho \sim q^{-1}$, большие по сравнению с r_0) фурье-образ потенциала ведет себя как $1/q$, т.е. в реальном пространстве выполнен двумерный закон Кулона, а при больших q (малые расстояния $\rho \sim q^{-1}$) потенциал ведет себя как $-1/q^2$ или, в координатном пространстве, как $\ln(\rho/r_0)$. Это приводит к отклонению энергии связи экситонных состояний от водородоподобной серии [18], снятию "случайного" кулоновского вырождения [39], а также относительному увеличению силы осциллятора возбужденных состояний экситона [40]. Еще одной причиной отклонения экситонной серии в монослоях ДПМ от водородоподобной является непарболичность энергетического спектра носителей заряда [41, 42, 43, 44]. При малых k дисперсию (2) можно аппроксимировать параболой

$$\varepsilon_k \approx \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

где эффективная масса $m^* = E_g/(2v_0^2)$, скорость $v_0 = \gamma/\hbar$. С ростом k дисперсия меняется с параболической на линейную. Если энергия связи экситона не слишком мала по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g, учет непараболичности меняет структуру экситонной волновой функции – она становится четырехкомпонентной и включает электрон-дырочные возбуждения с электронными и дырочными состояниями, имеющими оба знака энергии $\lambda_e = \pm$ и $\lambda_h = \pm$, см. (2). В монослоях ДПМ учет непараболичности приводит не только к перенормировке энергии связи экситона, но и к заметному изменению его силы осциллятора [44].

В однофотонных процессах в рамках аксиального приближения для описания энергетического спектра носителей заряда оптически активны s-экситоны с компонентой углового момента огибающей функции, равной нулю. Анализ показывает, что наблюдаемые в экспериментах положения экситонных резонансов неплохо описываются в рамках метода эффективной массы с учетом экранированного потенциала (3) [18, 40]. При сопоставлении расчетных и измеренных сил осциллятора требуется учитывать еще одно немаловажное обстоятельство: в изучаемых экспериментально ван-дер-ваальсовых гетероструктурах, подобных представленной на рис. 2a, b, важно многократное отражение света от границ диэлектрических слоев образца, окружающих монослой ДПМ. В результате в зависимости от толщин этих слоев резонансы в спектрах отражения, связанные с возбужденными экситонными состояниями, могут иметь интенсивность, сопоставимую с интенсивностью основного состояния, несмотря на $\sim$10-кратное различие в силах осциллятора. Расчеты в методе матриц переноса позволяют адекватно описать спектры отражения таких структур, причем толщины слоев, получаемые при подгонке, соответствуют измеренным в методе атомно-силовой микроскопии [40].

Возможность контролируемого изменения радиационного времени жизни экситона в монослое ДПМ за счет вариации диэлектрического окружения была продемонстрирована в работе [45], см. также [46–48]. Можно показать [45], что радиационное затухание экситона в структуре с монослоем ДПМ, помещенным на подложку с амплитудным коэффициентом отражения r, записывается как

$$\Gamma_0^{\text{eff}} = \Gamma_0(1 + \Re\{r\}), \tag{4}$$

где Γ_0 – радиационное затухание экситона в монослое без подложки. На рисунке 3 представлена зависимость радиационного времени жизни экситона $\tau_X = (2\Gamma_0^{\text{eff}})^{-1}$, измеренного методом фотолюминесценции с временны́м разрешением, от толщины d слоя гексагонального нитрида бора (hBN), см. вставку. Экспериментальные данные количественно описываются развитой в [45] теорией, учитывающей эффект Парселла в ван-дер-ваальсовой гетероструктуре. Осцилляционная зависимость $\tau_X(d)$ связана с интерференцией электромагнитных волн в слое hBN, что приводит к осцилляциям r в (4) в зависимости от толщины слоя. Подгонка экспериментальных данных позволила найти время радиационного распада экситона для монослоя в вакуум, которое составило 2.7 пс в соответствии с теоретическими оценками [21].

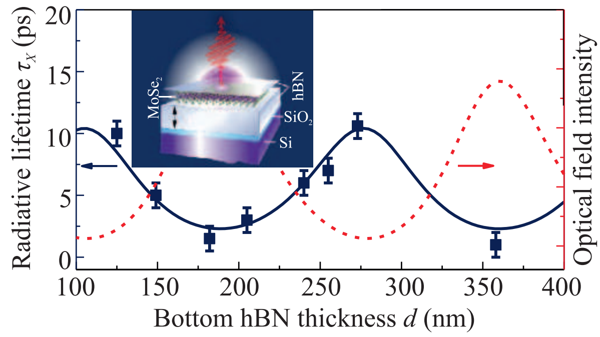

Рис. 3. (Цветной онлайн) Радиационное время жизни экситона в монослое $MoSe_2$ в зависимости от толщины слоя hBN. На вставке показана схема структуры. Точки – эксперимент, сплошная линия – теория. Пунктир показывает относительную интенсивность электромагнитного поля на монослое. Из [45]

3. Долинная ориентация электронов и экситонов при однофотонных переходах. Важной особенностью монослоев ДПМ являются так называемые киральные правила отбора для оптических переходов, которые приводят к тому, что свет поляризации σ^+ (σ^-) при нормальном падении поглощается в долине $\mathbf{K}_+$ ($\mathbf{K}_-$), причем оптический переход идет с сохранением спина электрона, см. выражение (1) и рис. 1d. Это позволяет оптически селективно возбуждать и детектировать носители заряда и экситоны в долинах $\mathbf{K}_\pm$ [12–16]. Отметим, что при наклонном падении излучения возможны переходы с переворотом спина в поляризации, ортогональной монослою [21, 49]. Ситуация оказывается более богатой в структурах с бислоями ДПМ [50, 51]. Далее речь пойдет лишь о структурах с монослоями.

Основным механизмом деполяризации экситонов является, как и в структурах с квантовыми ямами [52, 53], дальнодействующее обменное взаимодействие между электроном и дыркой. Теория дальнодействующего обменного взаимодействия для монослоев ДПМ была развита в работе [21], см. также [23, 24], и работу [54], где были проанализированы особенности ван-дер-ваальсовых гетероструктур с ДПМ. Можно показать, что эффективный гамильтониан, описывающий радиационный дублет экситона в базисе циркулярно поляризованных состояний, записывается как

$$\mathcal{H}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar}{2}(\mathbf{\Omega_K}\boldsymbol{\sigma}), \tag{5}$$

где $\mathbf{K}$ – волновой вектор экситона как целого, $\boldsymbol{\sigma}$ – вектор, составленный из матриц Паули, описываю-

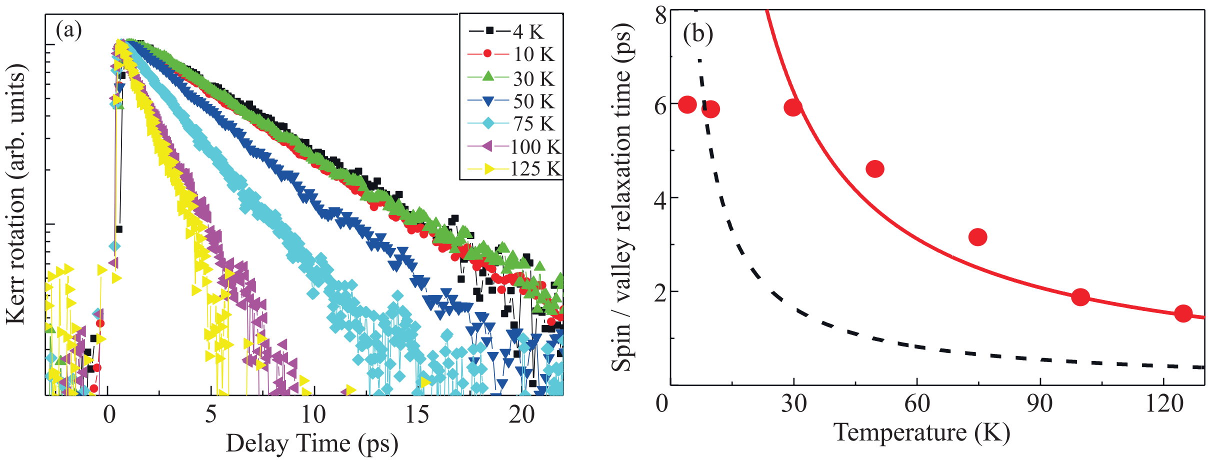

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Сигнал керровского вращения, индуцированный поляризацией экситонов в монослое WSe_2, в зависимости от задержки между импульсами накачки и зондирования. (b) – Время долинной деполяризации экситонов. Точки – экспериментальные данные, сплошная и штриховая кривые – расчеты при разном времени рассеяния экситонов τ: $\tau = 0.066$ пс (красная сплошная) и $\tau = 0.25$ пс (черная штриховая). Из [55]

щих оператор псевдоспина экситона, эффективная частота спиновой прецессии

$$\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{K}} = \frac{\Delta E_{LT}(K)}{\hbar}[\cos(2\varphi_{\mathbf{K}}), \sin(2\varphi_{\mathbf{K}}), 0], \qquad (6)$$

$\varphi_{\mathbf{K}}$ – угол волнового вектора в плоскости монослоя, а продольно-поперечное расщепление $\Delta E_{LT}(K)$ может быть представлено при $K \gg \omega_0/c$ в виде [54]

$$\Delta E_{LT} = \frac{\hbar\Gamma_0}{\varkappa_{\rm eff}}\frac{cK}{\omega_0}. \qquad (7)$$

Здесь ω_0 – частота возбуждения экситона, а эффективная диэлектрическая проницаемость $\varkappa_{\rm eff}$ зависит от структуры и толщин слоев и очень слабо зависит от K.

На рисунке 4a представлены экспериментальные данные из работы [55] по долинной динамике экситонов, полученные в рамках метода накачка–зондирование, где циркулярно поляризованный импульс накачки рождает экситоны с соответствующей компонентой псевдоспина, а линейно поляризованный импульс используется для детектирования поляризации по спиновому эффекту Керра. С увеличением температуры деполяризация экситонов становится быстрее: качественно эффект связан с увеличением расщепления $\propto K$, см. (7), с ростом температуры экситонного газа. Развитая в [55] кинетическая теория эффекта в рамках метода матрицы плотности описывает эксперимент, рис. 4b, сравнение теории и эксперимента позволяет оценить время рассеяния экситонов.

В легированных структурах возбуждение циркулярно поляризованным светом приводит к поляризации резидентных носителей заряда [3, 4, 56]. Оптическая долинная ориентация электронов и дырок наблюдалась в монослоях ДПМ, см., например, [57, 58]. На рисунке 5 приведены результаты из статьи [57], где метод керровского вращения с временны́м разрешением применялся для исследования спиновой динамики электронов и дырок в легированных структурах с монослоем WSe_2. Видно, что времена релаксации резидентных электронов значительно превышают времена релаксации экситонов, ср. рис. 4b и 5d, e. Это связано с тем, что механизм, связанный с дальнодействующим обменным взаимодействием электронов и дырок, подавлен, а релаксация спиновых/долинных степеней свободы у свободных носителей заряда связана с процессами рассеяния с переворотом спина и/или междолинным рассеянием [24, 59]. При этом в структурах n-типа времена деполяризации носителей заряда составляют ~ 100 нс, а в структурах p-типа ~ 1 мкс. По-видимому, значительное отличие времен релаксации электронов и дырок связано с тем, что в валентной зоне спиновое расщепление значительно превышает спиновое расщепление зоны проводимости, и в условиях эксперимента [57] имеют место лишь междолинные переходы с переворотом спина для дырок, в то время как для электронов деполяризация возможна как за счет внутридолинннных переходов с переворотом спина, так и междолинных переходов с сохранением спина, ср. панели рис. 5g и f.

4. Линейно-циркулярный дихроизм и долинная ориентация при многофотонных переходах. Исследование нелинейных оптических процессов в полупроводниках, включая процессы гене-

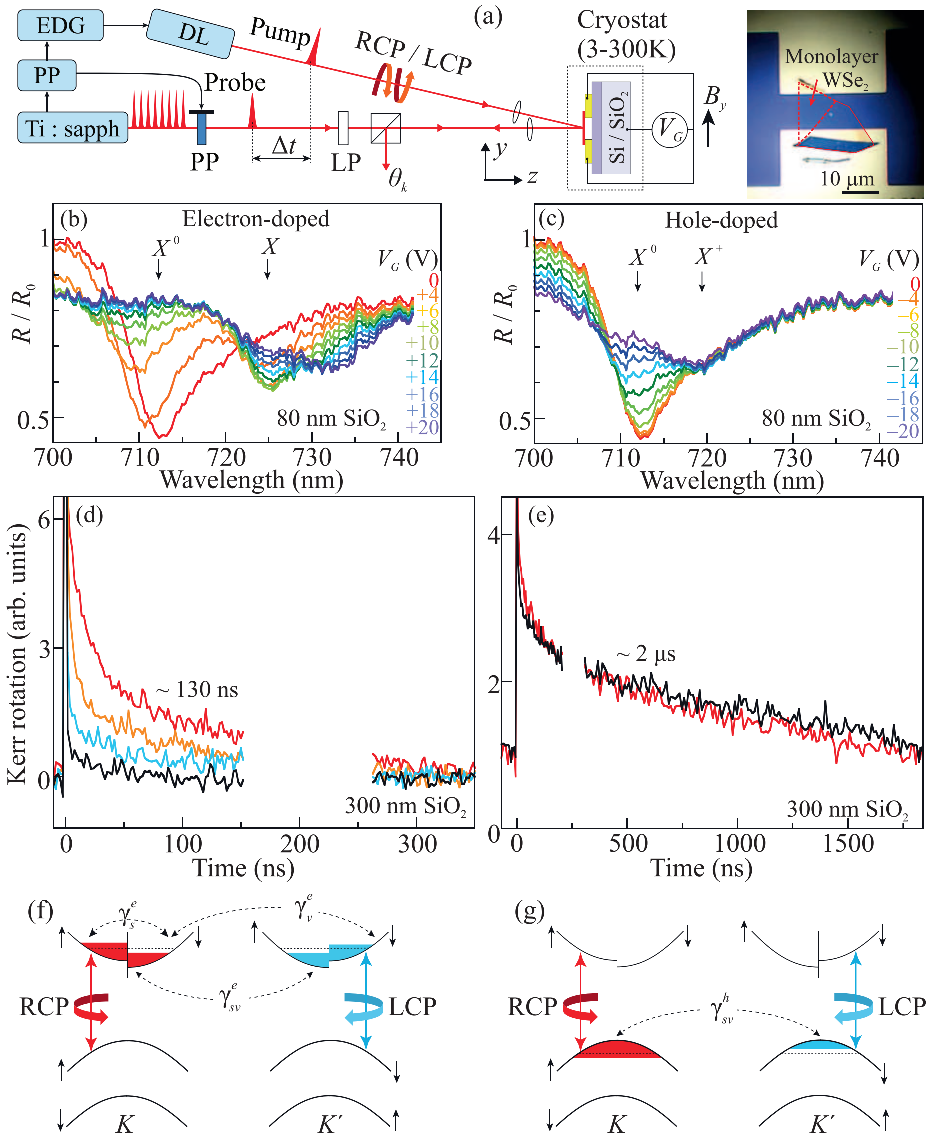

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Схема эксперимента по керровскому вращению с временны́м разрешением на структуре с монослоем WSe_2 и электростатическим затвором. (b), (c) – Нормированные спектры отражения структур n- и p-типа. (d), (e) – Керровское вращение в зависимости от временно́й задержки: (d) – затворное напряжение $V_G = +100$ В, концентрация электронов $n_e = 7.2 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, магнитное поле $B_y = 0$ мТл (красная кривая), 20 мТл (оранжевая), 40 мТл (голубая) и 190 мТл (черная); (e) – $V_G = -40$ В, $n_h = 3 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, магнитное поле $B_y = 0$ мТл (красная) и 360 мТл (черная). (f), (g) – Схема процессов рассеяния носителей заряда в легированных структурах. Обозначения K и K' соответствуют долинам $\mathbf{K}_+$ и $\mathbf{K}_-$, а RCP и LCP – поляризациям σ^+ и σ^- соответственно. Из [57]

рации высоких гармоник и многофотонного поглощения, открывают широкие возможности доступа к симметрии системы, особенностям энергетического спектра и правилам отбора при оптических переходах [2, 60]. В частности, кубические кристаллы, обладающие изотропными линейно-оптическими свойствами, демонстрируют существенную поляризационную зависимость нелинейного отклика, включая линейно-циркулярный дихроизм и анизотропию поглощения линейно поляризованного света [61–68]. В этом разделе мы обсудим долинную ориентацию носителей заряда и экситонов в монослоях ДПМ, а также линейно-циркулярный дихроизм в условиях двух- и трехфотонного поглощения в рамках двухзонной модели (1), а в следующем разделе будут описаны дополнительные эффекты, имеющие место в реальных кристаллах, рассмотрение которых выходит за рамки этой минимальной модели.

Для начала проанализируем эффекты нелинейного поглощения света, пренебрегая кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой. Темп n-фотонного перехода между состояниями валентной зоны и зоны проводимости в долине $\mathbf{K}_\tau$ ($\tau = \pm$), описываемых гамильтонианом (1), можно представить в виде

$$W_{cv,\tau}^{(n)}(\mathbf{e}) = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{c}\right)^{2n}\sum_{\mathbf{k}}\left|M_{cv,\tau}^{(n)}(\mathbf{e})\right|^2\delta(n\hbar\omega - 2\varepsilon_k). \tag{8}$$

Здесь A_0 – амплитуда векторного потенциала падающего поля, ω и $\mathbf{e}$ – частота излучения и комплексный вектор поляризации излучения, соответственно, энергия ε_k определена согласно (2), при этом $2\varepsilon_k$ – энергия фотовозбуждаемой электрон-дырочной пары, $M_{cv,\tau}^{(n)}(\mathbf{e})$ – матричный элемент n-фотонного поглощения в долине $\mathbf{K}_\tau$, и нормировочная площадь положена равной единице. Мы рассматриваем нормальное падение света на плоскость монослоя, при котором вектор поляризации $\mathbf{e}$ параллелен этой плоскости и имеет компоненты e_x, e_y.

Введем две характеристики n-фотонного поглощения, а именно: величину линейно-циркулярного дихроизма

$$\mathcal{L}^{(n)} = \frac{W_{cv,+}^{(n)}(\text{circ}) + W_{cv,-}^{(n)}(\text{circ})}{W_{cv,+}^{(n)}(\text{lin}) + W_{cv,-}^{(n)}(\text{lin})} \tag{9}$$

и степень долинной поляризации фотоэлектронов при возбуждении циркулярно поляризованным светом σ^+

$$\mathcal{P}^{(n)} = \frac{W_{cv,+}^{(n)}(\sigma^+) - W_{cv,-}^{(n)}(\sigma^+)}{W_{cv,+}^{(n)}(\sigma^+) + W_{cv,-}^{(n)}(\sigma^+)}, \tag{10}$$

где сокращения “circ” и “lin” означают циркулярную поляризацию (σ^+ или σ^-) и линейную поляризацию, например, $\mathbf{e} \parallel x$. Вследствие аксиальной симметрии гамильтониана (1) и симметрии структуры к инверсии времени суммарное поглощение света в двух долинах не зависит от знака циркулярной поляризации и от направления вектора $\mathbf{e}$ линейной поляризации. Кроме того, вероятности поглощения в разных долинах связаны соотношениями $W_{cv,+}^{(n)}(\sigma^\pm) = W_{cv,-}^{(n)}(\sigma^\mp)$ и $W_{cv,+}^{(n)}(\text{lin}) = W_{cv,-}^{(n)}(\text{lin})$. Поэтому числитель в (9) можно заменить на $W_{cv,+}^{(n)}(\sigma^+) + W_{cv,+}^{(n)}(\sigma^-)$, а знаменатель – на $2W_{cv,+}^{(n)}(\text{lin})$.

При однофотонном поглощении матричный элемент оптического перехода совпадает с междузонным матричным элементом оператора скорости $\mathbf{v}_{cv,+}$, умноженным скалярно на вектор $\mathbf{e}$,

$$M_{cv,+}^{(1)}(\mathbf{e}) = v_0\left(T_+^2 e_- - T_-^2\frac{k_-^2}{k^2}e_+\right),$$

где $e_\pm = e_x \pm \mathrm{i}e_y$ и

$$T_\pm = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{E_g}{2\epsilon_k}\right)}. \tag{11}$$

Двухфотонное поглощение включает один междузонный и один внутризонный виртуальные переходы, составной матричный элемент имеет вид

$$M_{cv,+}^{(2)} = \frac{v_{cc} - v_{vv}}{\hbar\omega}\, v_{cv} = \frac{2v_{cc}v_{cv}}{\hbar\omega}, \tag{12}$$

где $v_{n'n} = \mathbf{e}\mathbf{v}_{n'n,+}$, $\mathbf{v}_{cc,+} = -\mathbf{v}_{vv,+} = (\hbar v_0^2/\varepsilon_k)\mathbf{k}$ и учтено, что $\varepsilon_k = \hbar\omega$. Вклад в трехфотонное поглощение вносят не только процесс $v \to c \to v \to c$, но и процессы с внутризонными переходами $v \to v \to \to v \to c$, $v \to v \to c \to c$ и $v \to c \to c \to c$. С учетом равенства $2\varepsilon_k = 3\hbar\omega$ суммарный вклад этих процессов в составной матричный элемент преобразуется к виду

$$M_{cv,+}^{(3)} = \left(-\frac{v_{cv}v_{vc}}{4} + v_{c,c}^2\right)\frac{v_{cv}}{(\hbar\omega)^2}, \tag{13}$$

где

$$v_{vc} = v_0\left(T_+^2 e_+ - T_-^2\frac{k_+^2}{k^2}e_-\right).$$

На рисунке 6a представлены результаты расчета дихроизма поглощения $\mathcal{L}^{(n)}$ при $n = 1, 2, 3$. Для однофотонного поглощения линейно-циркулярный дихроизм отсутствует. Для двухфотонного поглощения дихроизма нет при малых отстройках от края поглощения. В случае трехфотонного поглощения при $3\hbar\omega \approx E_g$ циркулярно поляризованный свет не поглощается. Этот эффект связан с тем, что три циркулярно поляризованных фотона несут проекцию момента $+3$ или -3, в то время как переходы между зоной проводимости и валентной зоной в рамках минимальной модели (1) идут с изменением компоненты углового момента на 1 (ср. с [63, 64]). Трехфотонные переходы в циркулярной поляризации оказываются возможными с учетом внутризонных процессов, их вклад резко растет с ростом частоты света, и уже при малой величине отстройки $3\hbar\omega - E_g$ величина $\mathcal{L}^{(3)}$ превышает единицу. При $n = 2$ избыточный угловой момент ± 2 циркулярно поляризованных фотонов передается свободным носителям благодаря внутризонным переходам и величина $\mathcal{L}^{(2)}$, равная 1 при $2\hbar\omega = E_g$, монотонно возрастает с ростом частоты.

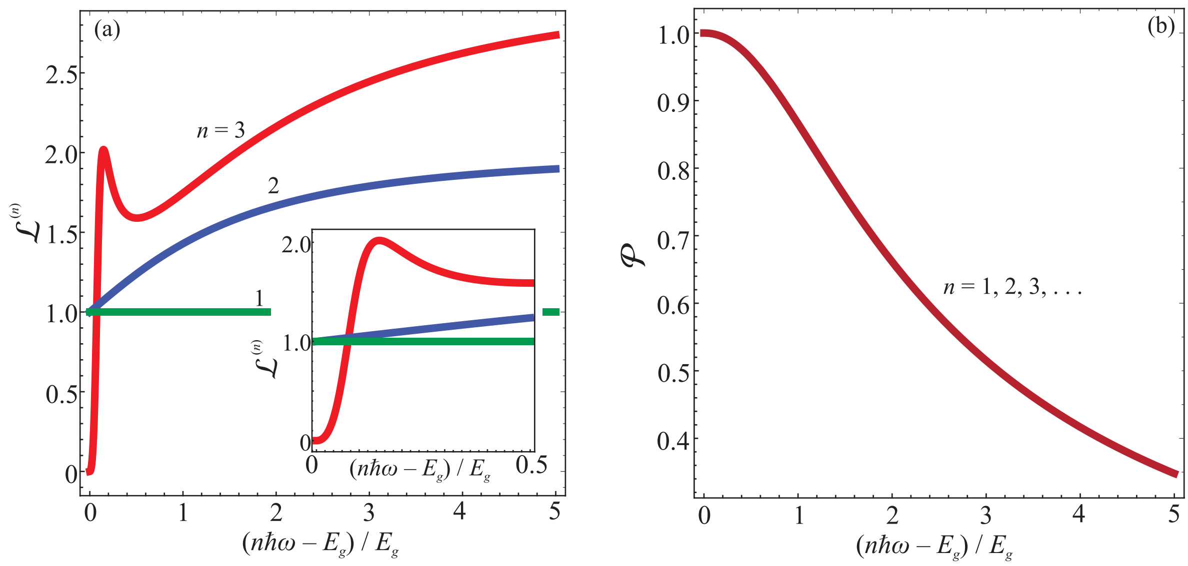

Рис. 6. (Цветной онлайн) (a) – Линейно-циркулярный дихроизм n-фотонного поглощения, рассчитанный согласно (8) и (9) в зависимости от отстройки $n\hbar\omega - E_g$. (b) – Степень долинной поляризации, рассчитанная по формуле (14)

Рисунок 6b демонстрирует степень долинной поляризации фотоэлектронов при возбуждении σ^+ поляризованным светом. Можно показать, что степень долинной поляризации $\mathcal{P}^{(n)}$ не зависит от n (при одной и той же энергии фотоэлектрона) и имеет вид

$$\mathcal{P} = \frac{\sqrt{1 + 4(\gamma k/E_g)^2}}{1 + 2(\gamma k/E_g)^2}, \qquad (14)$$

где k – волновой вектор фотовозбужденного электрона, определяемый условием $2\varepsilon_k = n\hbar\omega$. Причиной независимости от n является возможность представить $M_{cv,+}^{(n)}$ в виде произведения $U^{(n)} v_{cv}$, где модуль множителя $U^{(n)}$ не зависит от знака циркулярной поляризации σ^+ или σ^-. На краю поглощения степень долинной поляризации достигает 100 %, рис. 1d, так как согласно правилам отбора скалярное произведение $\mathbf{e}_- \cdot \mathbf{v}_{cv,+} \to 0$ при $k \to 0$. С увеличением отстройки $n\hbar\omega - E_g$ это скалярное произведение растет (от нуля), и степень долинной поляризации спадает. Интересно отметить, что $\mathcal{L}^{(2)}$ связано с $\mathcal{P}$ соотношением

$$\mathcal{L}^{(2)} = \left(1 - \frac{1}{2}\sqrt{1 - \mathcal{P}^2}\right)^{-1}.$$

Обсудим теперь коротко экситонные эффекты, считая, что энергия связи экситона мала по сравнению с $\hbar\omega$. Это означает, что кулоновское взаимодействие можно учитывать только в конечном состоянии. Анализ показывает [69, 70], что в рамках рассматриваемой модели $M_{cv}^{(2)} \propto (\mathbf{e} \cdot \mathbf{k})$ и свет рождает p-экситоны (компонента углового момента огибающей $m = \pm 1$). При трехфотонных переходах в линейной поляризации могут возбуждаться s- и d-экситоны (ср. с [71]), а в циркулярной поляризации – только d-экситоны.

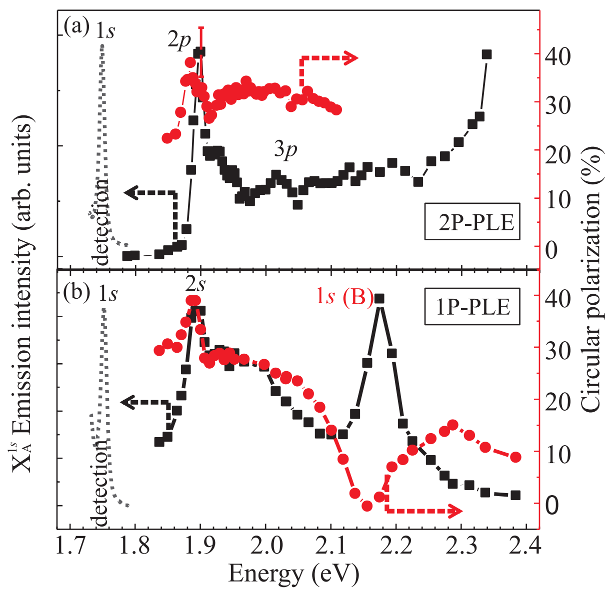

Рис. 7. (Цветной онлайн) Спектр возбуждения двухфотонной (a) и однофотонной (b) фотолюминесценции монослоя WSe_2. На правой шкале показана степень циркулярной поляризации люминесценции. Детектирование осуществляется на $1s$-экситоне. Из [72]

На рисунке 7 представлено сопоставление двух- и однофотонного поглощения монослоя WSe_2, измеренного в экспериментах по возбуждению люминесценции $1s$-экситона. В спектрах двухфотонного

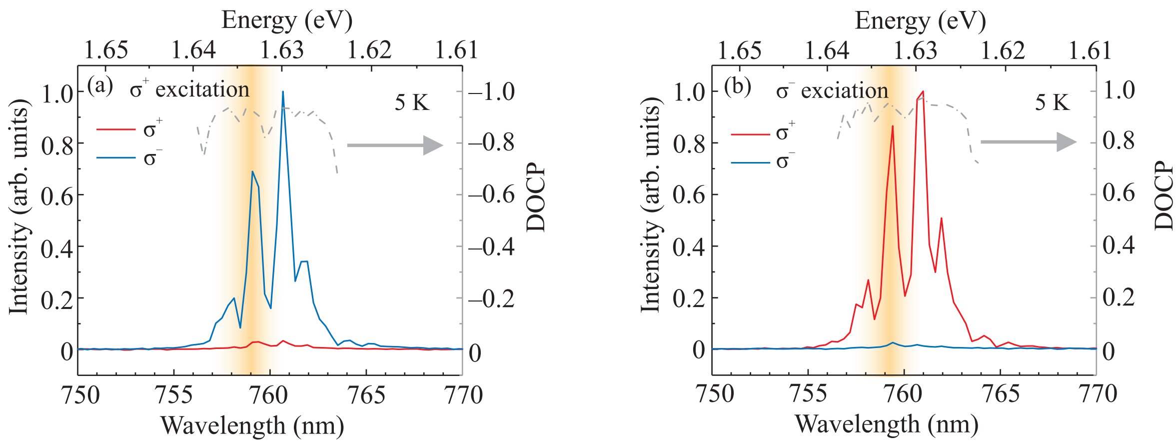

Рис. 8. (Цветной онлайн) Спектр фотолюминесценции структуры с квантовым микрорезонатором, содержащим монослой $MoSe_2$, при двухфотонном возбуждении σ^+ поляризации (a) и σ^- поляризации (b). Правые оси показывают степень циркулярной поляризации. Удвоенная энергия возбуждения показана оранжевой вертикальной полосой. Из [75]

поглощения хорошо видны p-состояния экситона, а в спектрах однофотонного – s-состояния, в соответствии с изложенной выше моделью. Также наблюдается значительная циркулярная поляризация в условиях двухфотонного поглощения в спектральном диапазоне $2p$- и $3p$-экситонов.

5. Эффекты тригональной симметрии. Особенности симметрии монослоев: отсутствие центра пространственной инверсии и наличие оси вращения третьего порядка, перпендикулярной монослою, – приводит к важной специфике многофотонного поглощения [70, 73, 74] и отличиям от простейшей модели, описанной в разделе 4. В частности, при нормальном падении излучения компонента углового момента сохраняется лишь по модулю 3, поэтому при двухфотонных переходах могут возбуждаться и s-экситоны, причем правила отбора имеют вид:

$$2\sigma^+ \to ns, \ \mathbf{K}_-, \tag{15a}$$

$$2\sigma^- \to ns, \ \mathbf{K}_+. \tag{15b}$$

Здесь $\mathbf{K}_\pm$ указывают долину, в которой возбуждается электрон в экситоне. Описание таких переходов выходит за рамки минимальной модели (1) и требует учета промежуточных состояний в далеких зонах. Микроскопическая теория этого эффекта развита в [70]. Как было показано в статье [70], происходит также смешивание экситонов разной четности, в частности, s- и p-экситонов.

Согласно правилам отбора (15) при резонансном или квазирезонансном двухфотонном возбуждении $1s$-экситона циркулярная поляризация люминесценции должна быть инвертирована по сравнению с циркулярной поляризацией возбуждения. Экспериментальная иллюстрация этого эффекта приведена на рис. 8, где представлены спектры фотолюминесценции при двухфотонном возбуждении структуры с микрорезонатором, содержащим монослой $MoSe_2$ [75]. Эксперимент явно демонстрирует инверсию знака циркулярной поляризации в соответствии с предсказаниями теории.

По тем же причинам монослои ДПМ демонстрируют эффективную генерацию второй оптической гармоники [70, 72, 76, 77], которая феноменологически описывается соотношением

$$P_{2\omega,x} = 2\chi E_{\omega,x} E_{\omega,y}, \quad P_{2\omega,y} = \chi(E_{\omega,x}^2 - E_{\omega,y}^2), \tag{16}$$

где $\mathbf{E}_\omega$ – вектор электрического поля фундаментальной гармоники (на частоте ω), а $\mathbf{P}_{2\omega}$ – вектор индуцированной поляризации на удвоенной частоте, χ – нелинейная восприимчивость, оси x и y выбраны в соответствии с рис. 1b. Сопоставление микроскопической теории эффекта, развитой в [70] (см. также [78]), с данными эксперимента [70, 72] позволяет сделать вывод о том, что основной вклад в χ вносят переходы с промежуточными состояниями в далеких зонах: это приводит к тому, что генерация второй гармоники наиболее эффективна на $1s$-экситоне.

6. Заключение. В настоящее время имеются глубокие теоретические представления о процессах оптической ориентации спиновых и долинных степеней свободы носителей заряда и кулоновских комплексов в атомарно-тонких дихалькогенидах переходных металлов, и накоплен большой объем экспериментальных данных, демонстрирующих эффективное управление долинной поляризацией в оптических экспериментах. Развитие этой области физики, однако, далеко от завершения. На наш взгляд, одним из интересных и открытых вопросов является экспериментальное наблюдение и исследование линейно-циркулярного дихроизма многофотонного поглощения в монослоях дихалькогенидов переходных металлов как в области экситонных переходов, так и для переходов в континуум электрон-дырочных возбуждений. Такие исследования, в частности, позволят установить границы применимости простейшей – дираковской – модели для описания энергетического спектра носителей заряда в этих системах.

Ряд работ, описанных в данном миниобзоре, был выполнен при частичной финансовой поддержке завершенных грантов Российского фонда фундаментальных исследований 17-02-00383_а и 17-52-16020-НЦНИЛ_а. Оригинальные результаты, приведенные в разделе 4, получены при поддержке гранта Российского научного фонда 19-12-00051.

---

1. *Optical orientation*, ed. by F. Meier and B. Zakharchenya, Horth-Holland, Amsterdam (1984).
2. E. L. Ivchenko, *Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures*, Alpha Science, Harrow, UK (2005).
3. *Spin physics in semiconductors*, ed. by M. I. Dyakonov, 2nd ed., Springer Series in Solid-State Sciences **157**, Springer International Publishing, Cham (2017).
4. M. Glazov, *Electron and Nuclear Spin Dynamics in Semiconductor Nanostructures*, Series on Semiconductor Science and Technology, OUP Oxford (2018).
5. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, PNAS **102**, 10451 (2005).
6. A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013).
7. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, Nano Lett. **10**, 1271 (2010).
8. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010).
9. D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
10. A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*, Springer Series in Materials Science **239**, Springer International Publishing, Cham (2016).
11. X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, Nat. Phys. **10**, 343 (2014).
12. K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Nat. Nanotechnol. **7**, 494 (2012).
13. G. Sallen, L. Bouet, X. Marie, G. Wang, C. R. Zhu, W. P. Han, Y. Lu, P. H. Tan, T. Amand, B. L. Liu, and B. Urbaszek, Phys. Rev. B **86**, 081301 (2012).
14. G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Currie, A. L. Friedman, D. Gunlycke, and B. T. Jonker, Appl. Phys. Lett. **101**, 221907 (2012).
15. H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. Cui, Nat. Nanotechnol. **7**, 490 (2012).
16. A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, D. G. Mandrus, D. Xiao, W. Yao, and X. Xu, Nat. Nanotechnol. **8**, 634 (2013).
17. K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, and J. Shan, Phys. Rev. Lett. **113**, 026803 (2014).
18. A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. **113**, 076802 (2014).
19. М. В. Дурнев, М. М. Глазов, УФН **188**, 913 (2018).
20. G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, Rev. Mod. Phys. **90**, 021001 (2018).
21. M. M. Glazov, T. Amand, X. Marie, D. Lagarde, L. Bouet, and B. Urbaszek, Phys. Rev. B **89**, 201302 (2014).
22. M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, G. Wang, T. Amand, X. Marie, B. Urbaszek, and B. L. Liu, Physica Status Solidi (b) **252**, 2349 (2015).
23. H. Yu, G.-B. Liu, P. Gong, X. Xu, and W. Yao, Nat. Commun. **5**, 3876 (2014).
24. T. Yu and M. W. Wu, Phys. Rev. B **93**, 045414 (2016).
25. M. Selig, F. Katsch, R. Schmidt, S. Michaelis de Vasconcellos, R. Bratschitsch, E. Malic, and A. Knorr, Phys. Rev. Research **1**, 022007 (2019).
26. K. Shinokita, X. Wang, Y. Miyauchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and K. Matsuda, Adv. Funct. Mater. **29**, 1900260 (2019).
27. Y. Tang, K. F. Mak, and J. Shan, Nat. Commun. **10**, 4047 (2019).
28. S. Dufferwiel, T. P. Lyons, D. D. Solnyshkov, A. A. P. Trichet, F. Withers, S. Schwarz, G. Malpuech, J. M. Smith, K. S. Novoselov, M. S. Skolnick, D. N. Krizhanovskii, and A. I. Tartakovskii, Nature Photon. **11**, 497 (2017).
29. M. Yang, C. Robert, Z. Lu, D. van Tuan, D. Smirnov, X. Marie, and H. Dery, Phys. Rev. B **101**, 115307 (2020).
30. Z. Li, T. Wang, S. Miao, Z. Lian, and S.-F. Shi, Nanophotonics **9**, 1811 (2020).
31. A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. Fal'ko, 2D Materials **2**, 022001 (2015).
32. R. Pisoni, A. Kormányos, M. Brooks, Z. Lei, P. Back, M. Eich, H. Overweg, Y. Lee, P. Rickhaus, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Imamoglu, G. Burkard, T. Ihn, and K. Ensslin, Phys. Rev. Lett. **121**, 247701 (2018).
33. S. Larentis, H. C. P. Movva, B. Fallahazad, K. Kim, A. Behroozi, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. K. Banerjee, and E. Tutuc, Phys. Rev. B **97**, 201407 (2018).

34. M. M. Glazov, M. A. Semina, C. Robert, B. Urbaszek, T. Amand, and X. Marie, Phys. Rev. B **100**, 041301 (2019).
35. M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie, and S. A. Crooker, Nature Commun. **10**, 4172 (2019).
36. Н. С. Рытова, Вестник МГУ (сер. физ.) **3**, 30 (1967).
37. Л. Келдыш, Письма ЖЭТФ **29**, 716 (1979).
38. P. Cudazzo, I. V. Tokatly, and A. Rubio, Phys. Rev. B **84**, 085406 (2011).
39. М. А. Семина, ФТТ **61**, 2234 (2019).
40. C. Robert, M. A. Semina, F. Cadiz, M. Manca, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Cai, S. Tongay, B. Lassagne, P. Renucci, T. Amand, X. Marie, M. M. Glazov, and B. Urbaszek, Phys. Rev. Materials **2**, 011001 (2018).
41. M. Trushin, M. O. Goerbig, and W. Belzig, Phys. Rev. B **94**, 041301 (2016).
42. M. Trushin, M. O. Goerbig, and W. Belzig, Phys. Rev. Lett. **120**, 187401 (2018).
43. M. Van der Donck, M. Zarenia, and F. M. Peeters, Phys. Rev. B **96**, 035131 (2017).
44. N. V. Leppenen, L. E. Golub, and E. L. Ivchenko, Phys. Rev. B **102**, 155305 (2020).
45. H. H. Fang, B. Han, C. Robert, M. A. Semina, D. Lagarde, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, B. Urbaszek, M. M. Glazov, and X. Marie, Phys. Rev. Lett. **123**, 067401 (2019).
46. Y. Zhou, G. Scuri, J. Sung, R. J. Gelly, D. S. Wild, K. De Greve, A. Y. Joe, T. Taniguchi, K. Watanabe, P. Kim, M. D. Lukin, and H. Park, Phys. Rev. Lett. **124**, 027401 (2020).
47. C. Rogers, D. Gray, N. Bogdanowicz, T. Taniguchi, K. Watanabe, and H. Mabuchi, Phys. Rev. Research **2**, 012029 (2020).
48. J. Horng, Y.-H. Chou, T.-C. Chang, C.-Y. Hsu, T.-C. Lu, and H. Deng, Optica **6**, 1443 (2019).
49. G. Wang, C. Robert, M. M. Glazov, F. Cadiz, E. Courtade, T. Amand, D. Lagarde, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. Urbaszek, and X. Marie, Phys. Rev. Lett. **119**, 047401 (2017).
50. H. Yu, G.-B. Liu, and W. Yao, 2D Materials **5**, 035021 (2018).
51. M. Förg, L. Colombier, R. K. Patel, J. Lindlau, A. D. Mohite, H. Yamaguchi, M. M. Glazov, D. Hunger, and A. Högele, Nat. Commun. **10**, 3697 (2019).
52. M. Maialle, E. de Andrada e Silva, and L. Sham, Phys. Rev. B **47**, 15776 (1993).
53. С. В. Гупалов, Е. Л. Ивченко, А. В. Кавокин, ЖЭТФ **113**, 703 (1998).
54. A. I. Prazdnichnykh, M. M. Glazov, L. Ren, C. Robert, B. Urbaszek, and X. Marie, Preprint arXiv:2010.01352 (2020).
55. C. R. Zhu, K. Zhang, M. Glazov, B. Urbaszek, T. Amand, Z. W. Ji, B. L. Liu, and X. Marie, Phys. Rev. B **90**, 161302 (2014).
56. E. A. Zhukov, D. R. Yakovlev, M. Bayer, M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, G. Karczewski, T. Wojtowicz, and J. Kossut, Phys. Rev. B **76**, 205310 (2007).
57. P. Dey, L. Yang, C. Robert, G. Wang, B. Urbaszek, X. Marie, and S. A. Crooker, Phys. Rev. Lett. **119**, 137401 (2017).
58. L. Yang, N. A. Sinitsyn, W. Chen, J. Yuan, J. Zhang, J. Lou, and S. A. Crooker, Nature Phys. **11**, 830 (2015).
59. Y. Song and H. Dery, Phys. Rev. Lett. **111**, 026601 (2013).
60. M. Lafrentz, D. Brunne, B. Kaminski, V. V. Pavlov, A. V. Rodina, R. V. Pisarev, D. R. Yakovlev, A. Bakin, and M. Bayer, Phys. Rev. Lett. **110**, 116402 (2013).
61. Е. Л. Ивченко, ФТТ **14**, 3489 (1972).
62. А. М. Данишевский, Е. Л. Ивченко, С. Ф. Кочегаров, М. Степанова, Письма в ЖЭТФ **16**, 625 (1972).
63. Е. Л. Ивченко, Е. Ю. Перлин, ФТТ **15**, 2781 (1973).
64. С. Б. Арифжанов, Е. Л. Ивченко, ФТТ **17**, 81 (1975).
65. С. Б. Арифжанов, А. М. Данишевский, Е. Л. Ивченко, С. Ф. Кочегаров, В. К. Субашиев, ЖЭТФ **74**, 172 (1978).
66. P. Motisuke, S. Durbin, V. I. Safarov, and Y. R. Shen, Bull. Amer. Phys. Soc. **25**, 361 (1980).
67. S. Durbin, P. Motisuke, V. I. Safarov, and Y. R. Shen, Bull. Amer. Phys. Soc. **25**, 361 (1980).
68. W. Warkentin, J. Mund, D. R. Yakovlev, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, A. V. Rodina, M. A. Semina, M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, and M. Bayer, Phys. Rev. B **98**, 075204 (2018).
69. G. D. Mahan, Phys. Rev. **170**, 825 (1968).
70. M. M. Glazov, L. E. Golub, G. Wang, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, Phys. Rev. B **95**, 035311 (2017).
71. F. Zhou and W. Ji, Laser Photonics Rev. **11**, 1700021 (2017).
72. G. Wang, X. Marie, I. Gerber, T. Amand, D. Lagarde, L. Bouet, M. Vidal, A. Balocchi, and B. Urbaszek, Phys. Rev. Lett. **114**, 097403 (2015).
73. P. Gong, H. Yu, Y. Wang, and W. Yao, Phys. Rev. B **95**, 125420 (2017).
74. A. Taghizadeh and T. G. Pedersen, Phys. Rev. B **99**, 235433 (2019).
75. N. Lundt, L. Dusanowski, E. Sedov, P. Stepanov, M. M. Glazov, S. Klembt, M. Klaas, J. Beierlein, Y. Qin, S. Tongay, M. Richard, A. V. Kavokin, S. Höfling, and C. Schneider, Nat. Nanotechnol. **14**, 770 (2019).
76. K. L. Seyler, J. R. Schaibley, P. Gong, P. Rivera, A. M. Jones, S. Wu, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, and X. Xu, Nat. Nanotechnol. **10**, 407 (2015).
77. M. L. Trolle, Y.-C. Tsao, K. Pedersen, and T. G. Pedersen, Phys. Rev. B **92**, 161409 (2015).
78. M. L. Trolle, G. Seifert, and T. G. Pedersen, Phys. Rev. B **89**, 235410 (2014).