

03,09

Международная школа-семинар „Экситоны в кристаллах и полупроводниковых наноструктурах“, посвященная 120-летию со дня рождения Е. Ф. Гросса, Санкт-Петербург 10–12 октября 2017 года

Экситонная спектроскопия полупроводников методом генерации оптических гармоник (Обзор)

© Д.Р. Яковлев^{1,2}, В.В. Павлов^{2,†}, А.В. Родина², Р.В. Писарев², J. Mund¹, W. Warkentin¹, M. Bayer^{1,2}

¹ Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund, Dortmund, Germany

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

[†] E-mail: pavlov@mail.ioffe.ru

Нелинейные оптические явления широко используются для изучения полупроводниковых материалов. В работе представлен обзор экспериментальных и теоретических исследований экситонов методом генерации второй и третьей оптических гармоник в различных объемных полупроводниках (GaAs, CdTe, ZnSe, ZnO, Cu₂O, (Cd, Mn)Te, EuTe, EuSe) и низкоразмерных гетероструктурах ZnSe/BeTe. Особое внимание уделяется роли внешних электрических и магнитных полей, модифицирующих экситонные состояния и приводящих к новым механизмам генерации оптических гармоник. Рассматриваются микроскопические механизмы генерации гармоник, основанные на эффекте Штарка, спиновом и орбитальном эффектах Зеемана и на магнитном эффекте Штарка, специфичном для экситонов, двигающихся во внешнем магнитном поле. Данный подход позволяет исследовать свойства экситонов и получать новую информацию об их энергетической и спиновой структуре, которые не доступны при использовании методов линейной оптической спектроскопии. В результате этих исследований получен большой объем информации, что позволяет говорить о формировании нового направления — спектроскопии экситонов методом генерации оптических гармоник.

Работа выполнена при поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft (грант ICRC TRR160, проект C8 и грант TRR142, проекты B01 и B04) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-52-12015 и 16-02-00377).

DOI: 10.21883/FTT.2018.08.46335.16Gr

1. Введение

Фундаментальное понятие об экситоне как о бестоковом электронном бозе-возбуждении введено Я.И. Френкелем [1,2]. Экситоны большого радиуса, известные как экситоны Ванье–Мотта [3,4], были открыты в полупроводнике Cu₂O Е.Ф. Гроссом и Н.А. Каррыевым [5]. В Государственном реестре открытий было зафиксировано новое открытие № 105 „Экситон в полупроводниках и диэлектриках“ с приоритетом по двум датам: 1931 год — формулировка положения о существовании экситона, 1951 год — экспериментальное обнаружение экситона [6]. Экситоны определяют оптические свойства полупроводников вблизи края запрещенной зоны, и понимание их свойств принципиально важно как для фундаментальных, так и для прикладных исследований [7–12]. В квантово-размерных полупроводниковых структурах роль экситонов только возрастает в силу того, что при уменьшении размерности увеличивается перекрытие волновых функций электрона и дырки. В свою очередь, это приводит к увеличению энергии их кулоновского взаимодействия, т. е. к увеличению энергии

связи экситона. Кроме того, в силу понижения размерности меняется и симметрия экситонных состояний, что приводит к сильной перестройке их энергетической и спиновой структур [13–15].

Оптические методы были и остаются основными при исследовании экситонов. При этом, широко используются такие методы линейной оптики, как поглощение, пропускание, отражение, фотолюминесценция, эффекты Фарадея и Керра, эллипсометрия. Методы нелинейной оптики — двухфотонное поглощение, генерация оптических гармоник, двухфотонная фотолюминесценция, генерация экситонов высокой плотности и экситон-поляритонного конденсата, четырех-волновое смешивание и др. [12,16–20] также применяются для исследования экситонных состояний. Использование внешних воздействий — механического напряжения, электрического и магнитного полей, позволяет получать новую информацию об экситонах.

Следует отметить, что при видимом подобии двухфотонного поглощения и генерации второй гармоники — в обоих случаях два фотона возбуждают экситон, эти методы отражают различные оптические процессы.

Двухфотонное поглощение возбуждает все экситонные переходы, разрешенные для него в электродипольном (ЭД) приближении, тогда как генерация второй оптической гармоники должна быть разрешена одновременно как для двухфотонного процесса поглощения, так и для однофотонного процесса излучения. Важно отметить, что генерация второй гармоники является когерентным процессом, в котором поглощение двух фотонов на фундаментальной частоте и испускание одного фотона на удвоенной частоте происходит без потери когерентности экситонного состояния, т.е. на временах когерентности — обычно в диапазоне от сотен фемтосекунд до единиц пикосекунд.

Наиболее простыми нелинейными оптическими процессами являются генерация второй гармоники (ГВГ) и генерация третьей гармоники (ГТГ), которые конвертируют основную частоту ω лазерной накачки в выходящее из кристалла когерентное излучение на частотах 2ω и 3ω , соответственно. Генерация оптических гармоник в твердом теле широко используется в лазерной технике [21,22]. В применении к полупроводникам, ГВГ и ГТГ позволяют получить богатую информацию об электронной структуре в широком спектральном диапазоне [23,24]. В электродипольном приближении ГВГ разрешена по симметрии только в кристаллах без центра инверсии, в то время как ГТГ возможна как в centrosymmetric, так и noncentrosymmetric кристаллах. Довольно продолжительное время после открытия генерации оптических гармоник [25,26] экспериментальные исследования этих явлений в полупроводниках ограничивались измерениями на фиксированных лазерных линиях, когда энергии фотонов накачки и генерируемого излучения попадали в зону прозрачности.

В работе [27] на примере нескольких групп магнитных диэлектриков продемонстрировано, что метод генерации второй оптической гармоники является мощным инструментом для изучения электронных и магнитных структур кристаллов. Однако, систематические спектроскопические исследования экситонов в полупроводниках методом генерации оптических гармоник фактически начались в наших работах с 2004 года. В таких исследованиях осуществлялась перестройка лазерной накачки на частоте ω таким образом, чтобы частоты 2ω и 3ω оптических гармоник находились в резонансе с экситонными состояниями, что сопровождалось резонансным усилением генерируемого излучения. Исследовались несколько групп объемных полупроводников, таких как диамагнитные GaAs, CdTe, ZnO, Cu₂O, полумагнитные (Cd, Mn)Te, магнитные EuTe, EuSe, и проведены первые исследования квазидвумерных экситонов в структурах ZnSe/BeTe с квантовыми ямами [28–41]. Показано, что модификация экситонных состояний во внешнем электрическом и/или магнитном полях делает их активными для ГВГ и может существенно усилить их вклад в ГТГ. Обнаружены новые механизмы генерации оптических гармоник, специфичные именно для экситонных состояний, и проведено микроскопическое рассмотрение этих механизмов. В настоящей статье представлен краткий обзор этих исследований.

2. Феноменологическое описание генерации оптических гармоник

В полупроводниках с нецентросимметричной кристаллической решеткой, таких как GaAs (точечная группа $\bar{4}3m$) и ZnO (точечная группа $6mm$), ГВГ разрешена в ЭД приближении. Нелинейную поляризацию на удвоенной частоте 2ω для кристаллографического вклада в ГВГ $\mathbf{P}^{2\omega}$ можно представить как

$$P_i^{2\omega} = \epsilon_0 \chi_{ijl}^{\text{cryst}} E_j^\omega E_l^\omega, \quad (1)$$

где i, j, l — декартовы индексы, ϵ_0 — электрическая постоянная, $\chi_{ijl}^{\text{cryst}}$ — нелинейная оптическая восприимчивость, $E_{j(l)}^\omega$ — компонента электрического поля лазера \mathbf{E}^ω на основной частоте ω . Выражение (1) учитывает только ЭД резонансные и нерезонансные вклады электронных состояний полупроводника на основной ω и удвоенной 2ω частотах. Более общий подход может учитывать магнитодипольный (МД) и/или электроквадрупольный (ЭК) вклады. Эти вклады становятся важными, когда ГВГ на частоте 2ω попадает в резонанс с энергией экситонного состояния \mathcal{E}_{exc} . Для учета этих вкладов эффективная нелинейная поляризация на удвоенной частоте 2ω , появляющаяся под воздействием электрического поля электромагнитной волны на основной частоте $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}^\omega \exp[i(\mathbf{k}^\omega \mathbf{r} - \omega t)]$, может быть записана в виде

$$P_{\text{eff},i}^{2\omega}(\mathcal{E}_{\text{exc}}) = \epsilon_0 \chi_{iji}^{\text{cryst}}(\mathcal{E}_{\text{exc}}, \mathbf{k}_{\text{exc}}) E_j^\omega E_l^\omega, \quad (2)$$

где нелинейная восприимчивость $\chi_{iji}^{\text{cryst}}(\mathcal{E}_{\text{exc}}, \mathbf{k}_{\text{exc}})$ учитывает эффекты пространственной дисперсии в МД и ЭК приближениях. $\mathbf{k}_{\text{exc}} = 2n\mathbf{k}^\omega$ есть волновой вектор экситона, n — показатель преломления света на основной частоте ω , и \mathbf{k}^ω — волновой вектор входящего света.

Симметрия экситонных состояний изменяется под воздействием внешних электрического (\mathbf{E}) и магнитного (\mathbf{B}) полей, которые могут смешивать различные типы экситонных состояний и индуцировать новые механизмы ГВГ. С учетом внешних полей нелинейную эффективную поляризацию на удвоенной частоте 2ω можно записать так

$$P_{\text{eff},B,E,i}^{2\omega}(\mathcal{E}_{\text{exc}}) = \epsilon_0 \chi_{ijl}(\mathcal{E}_{\text{exc}}, \mathbf{k}_{\text{exc}}, \mathbf{B}, \mathbf{E}) E_j^\omega E_l^\omega. \quad (3)$$

В этом выражении нелинейная восприимчивость $\chi_{ijl}(\mathcal{E}_{\text{exc}}, \mathbf{k}_{\text{exc}}, \mathbf{B}, \mathbf{E})$ учитывает вклады внешних полей. В некоторых случаях, рассматриваемых в разделе 4.1, удобнее использовать другую форму записи, в которой разделены вклады от скалярной величины внешнего поля и от его направления [4]. Нелинейная поляризация из уравнений (1)–(3) приводит к сигналу ГВГ с интенсивностью $I^{2\omega} \propto |\mathbf{P}^{2\omega}|^2$.

В случае резонансного вклада в ГВГ, который включает оптические переходы между основным состоянием невозбужденного кристалла $|G\rangle$ и экситонным состоянием $|Exc\rangle$, этот переход должен быть разрешен как для двухфотонного возбуждения, так и для однофотонного процесса высвечивания ГВГ. Выполнение этого условия зависит от симметрии кристалла и от геометрии эксперимента. Учет экситонов делает эту картину более слож-

ной и интересной вследствие разной симметрии огибающих волновых функций s , p и d -состояний, которые дополняют симметрию, заданную точечной группой кристаллической решетки. Кроме того, приложение одноосного механического напряжения, либо электрического или магнитного полей может приводить к смешиванию экситонных состояний и понижению их симметрии. Такие воздействия в экспериментальном исследовании ГВГ на экситонах можно использовать как инструменты, которые могут изменять симметрию и плотность экситонных состояний для возможного резонансного усиления нелинейного сигнала второй оптической гармоники.

Генерация оптических гармоник возможна при соблюдении условий сохранения энергии и импульса; для ГВГ они записываются как $\mathcal{E}^{2\omega} = 2\mathcal{E}^\omega$ и $\mathbf{k}^{2\omega} = 2\mathbf{k}^\omega$. В кристаллах, где выполняется условие фазового синхронизма $n^{2\omega} = n^\omega$, свет лазера и гармоники имеют одинаковую фазовую скорость, что приводит к усилению амплитуды ГВГ по мере распространения лазерной накачки через кристалл. На эффекте фазового синхронизма построено большинство коммерческих генераторов второй гармоники. В разделе 4.5 будет показано, что аномальная дисперсия в области экситон-поляритонных состояний позволяет выполнить условие фазового синхронизма в кристаллах, где это условие не выполняется для нерезонансной ГВГ.

Аналогичный подход для феноменологического описания может быть применен и для генерации третьей оптической гармоники. Выражение для эффективной нелинейной поляризации в этом случае можно записать в виде:

$$P_{\text{eff},B,E,i}^{3\omega}(\mathcal{E}_{\text{exc}}) = \epsilon_0 \chi_{ijkl}(\mathcal{E}_{\text{exc}}, \mathbf{k}_{\text{exc}}, \mathbf{B}, \mathbf{E}) E_j^\omega E_l^\omega E_k^\omega. \quad (4)$$

Данная нелинейная поляризация приводит к сигналу ГТГ с интенсивностью $I^{3\omega} \propto |\mathbf{P}^{3\omega}|^2$. Условия сохранения энергии и импульса для ГТГ записываются таким образом: $\mathcal{E}^{3\omega} = 3\mathcal{E}^\omega$ и $\mathbf{k}^{3\omega} = 3\mathbf{k}^\omega$. Условие фазового синхронизма $n^{3\omega} = n^\omega$, как правило, не может быть выполнено для большинства оптически одноосных кристаллов. Однако, в разделе 4.6 будет показано, что условие фазового синхронизма для ГТГ может быть выполнено в GaAs в магнитном поле в области аномальной дисперсии экситон-поляритонных состояний.

3. Экспериментальное измерение генерации второй и третьей оптических гармоник

Экспериментальные установки для изучения спектров ГВГ и ГТГ не существенно отличаются между собой [30,36,39,40]. Основной частью экспериментальной установки является импульсная лазерная система. Для возбуждения нелинейных процессов важна большая пиковая интенсивность лазерных импульсов. Достаточно оптимальны в данном случае короткие импульсы длительностью около 100 fs, генерируемые фемтосекундными лазерами с типичной частотой повторения порядка 80 MHz. Однако использование лазерных усилителей

с пониженной частотой повторения до 1–100 kHz позволяет на несколько порядков увеличить пиковую интенсивность лазерных импульсов при сохранении средней по времени мощности излучения. Максимальная энергия в импульсе до нескольких десятков милиджоулей достигается в лазерах, работающих на частоте 10 Hz и имеющих длительность импульса около 8 ns. Пиковая интенсивность наносекундных лазерных импульсов меньше, чем для фемтосекундных лазерных усилителей с пониженной частотой повторения. Преимуществом наносекундных систем является малая спектральная ширина лазерной генерации $< 1 \text{ meV}$ и возможность автоматического сканирования длины волны излучения в широком спектральном диапазоне 0.4–2.5 μm . Это очень практично для спектроскопических исследований экситонных состояний в различных полупроводниках с шириной запрещенной зоны 1–4 eV. Однако низкая частота повторения требует длинных времен накопления сигнала. Лазерные импульсы длительностью 100 fs с большой частотой повторения позволяют уменьшить время накопления и обеспечить щадящий режим лазерного воздействия. Их большая спектральная ширина лазерной генерации 10–20 meV, на первый взгляд, не позволяет достигнуть высокого спектрального разрешения, необходимого для исследования узких экситонных резонансов. Будет показано, что это ограничение не существенно при использовании спектрометра и многоканального детектора в канале регистрации ГВГ и ГТГ [41].

Лазерный луч накачки возбуждает в образце сигналы ГВГ и ГТГ, которые анализируются фотоприемником — фотоумножителем, фотодиодом, матрицей ПЗС (прибор с зарядовой связью), который механически сопряжен со спектрометром. Спектральные зависимости измеряются сканированием длины волны наносекундного лазера, при этом использование спектрометра позволяет отфильтровать слабый сигнал ГВГ или ГТГ от сигналов двухфотонной или трехфотонной люминесценции. При возбуждении образца спектрально широкими импульсами фемтосекундного лазера возможно получение спектров ГВГ и ГТГ либо сканированием длины волны спектрометра, сопряженного с одноканальным детектором, либо регистрацией части спектра с помощью матрицы ПЗС, сопряженной со спектрометром без выходной щели. Отметим, что в эксперименте регистрация оптических гармоник может быть проведена как в геометрии на пропускание, так и на отражение [30].

Измерения ГВГ и ГТГ на экситонных состояниях в полупроводниках могут проводиться в широком диапазоне температур образца от температуры жидкого гелия до комнатной [30,39], но для детальной спектроскопии экситонов требуются низкие температуры $T = 1.6\text{--}10 \text{ K}$. В наших экспериментах образец помещался в гелиевый криостат со сверхпроводящим магнитом, что позволяло прикладывать магнитное поле до 10 T как в геометрии Фарадея (поле параллельно волновому вектору света), так и в геометрии Фогта (перпендикулярная ориентация). Внешнее электрическое поле прикладывалось

через контакты перпендикулярно направлению распространения света $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}^\omega$. Для измерения вращательных анизотропий ГВГ и ГТГ (зависимости интенсивности сигналов от поляризации света) в канале возбуждения и регистрации использовались линейные поляризаторы, которые могли поворачиваться относительно направления волнового вектора света. Как правило, сигналы регистрировались в двух конфигурациях, при вращении либо параллельных ($\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$), либо скрещенных ($\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$) линейных поляризаторов. Вращательные анизотропии дают важную информацию для идентификации механизмов ГВГ и ГТГ, а также соответствующих экситонных состояний [39,40].

Пример спектра ГВГ от гетероструктуры, состоящей из слоев CdTe (ширина запрещенной зоны $E_g = 1.61$ eV) и $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$ ($E_g = 1.81$ eV), выращенных на (001)-ориентированной подложке GaAs ($E_g = 1.52$ eV) приведен на рис. 1. В нулевом магнитном поле ГВГ для $\mathbf{k}^\omega \parallel [001]$ запрещена и сигнал отсутствует, однако наблюдается сигнал ГВГ, индуцированный внешним магнитным полем. Диапазон сканирования энергии фотонов 0.7–1.1 eV для лазера накачки приходится на зону прозрачности всех материалов данной структуры, что позволяет в одном эксперименте измерять ГВГ во всех слоях структуры и в подложке. В данном эксперименте ГВГ регистрировалась со стороны широкозонного слоя $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$.

Сопоставление двух режимов измерения спектров ГВГ при возбуждении наносекундным и фемтосекундным лазерами представлено на рис. 2 на примере гармоники, индуцированной магнитным полем в ZnSe. Несмотря на большую спектральную ширину около 15 meV фемтосекундных импульсов, использование

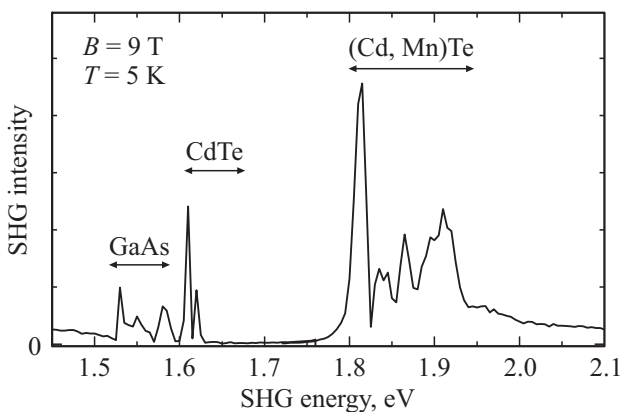


Рис. 1. Спектр сигнала ГВГ для гетероструктуры, выращенной молекулярно-пучковой эпитаксией на (001)-подложке GaAs ($E_g = 1.52$ эВ), включающей слой CdTe (толщина $1 \mu\text{m}$, $E_g = 1.61$ eV) и слой $\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$ (толщина $1 \mu\text{m}$, $E_g = 1.81$ eV). Спектр получен сканированием по энергии фотонов для лазерных импульсов длительностью 8 ns и частотой повторения 10 Hz. Магнитное поле в 9 Т приложено в геометрии Фогта $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$. В этой геометрии сигнал ГВГ при $B = 0$ отсутствует, и приведенный спектр ГВГ индуцирован магнитным полем $B = 9$ Т. Стрелками выделены сигналы для разных слоев гетероструктуры.

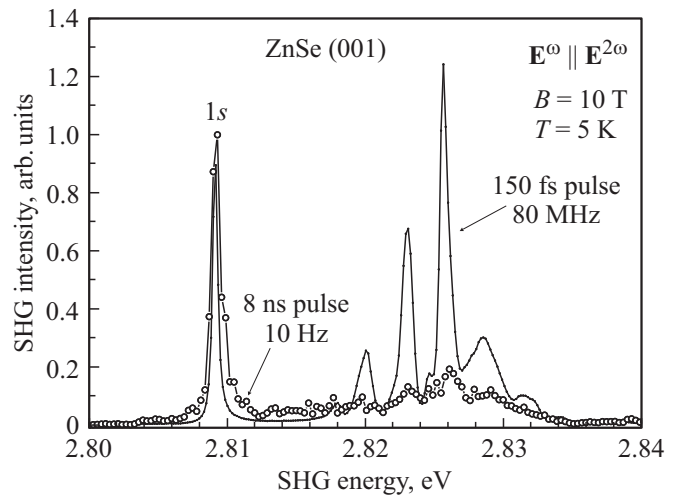


Рис. 2. Сопоставление спектров ГВГ для магнито-экситонных состояний в ZnSe(001), измеренных в двух режимах: (1) сканирование по энергии фотонов для лазерных импульсов длительностью 8 ns и частотой повторения 10 Hz; результаты представлены точками и время измерения полного спектра составляло 1 h; (2) возбуждение сигналов ГВГ осуществлялось спектрально широкими лазерными импульсами длительность 150 fs и частотой повторения 80 MHz с максимумом на энергии фотонов 1.413 eV; спектр показан линией, время накопления — 5 min на детекторе ПЗС, совмещенном с 50 см спектрометром. Магнитное поле приложено в геометрии Фогта $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$. Резонанс на основном состоянии экситон-поляритона $1s$ расположен на энергии 2.809 eV. В диапазоне 2.82–2.83 eV видны резонансы магнито-экситонов.

спектрометра и ПЗС детектора позволило разрешить узкие пики магнито-экситонных состояний. Полуширина $1s$ -экситонной линии составляет всего 0.5 meV. Время накопления спектрального сигнала в этом эксперименте составило 5 min; получено хорошее соотношение сигнал–шум, что определяется большой частотой следования 80 MHz лазерных импульсов. В данном эксперименте максимум лазерного излучения фиксировался для энергии фотонов 1.413 eV. При использовании спектрально узких наносекундных лазерных импульсов большой мощности (8 ns, 10 Hz) сканирование проводилось в диапазоне 1.40–1.42 eV, и измерение спектра ГВГ составляло 1 h. Однако в наносекундном эксперименте не было получено ни большего спектрального разрешения, ни улучшения соотношения сигнал–шум.

4. Экспериментальные результаты по генерации второй и третьей оптических гармоник на экситонных резонансах

В этом разделе будут приведены результаты исследований спектров ГВГ и ГТГ в различных полупроводниках на экситонных резонансах. Особое внимание будет уделено оптическим гармоникам, индуцированным внешними электрическим и магнитным полями. Для то-

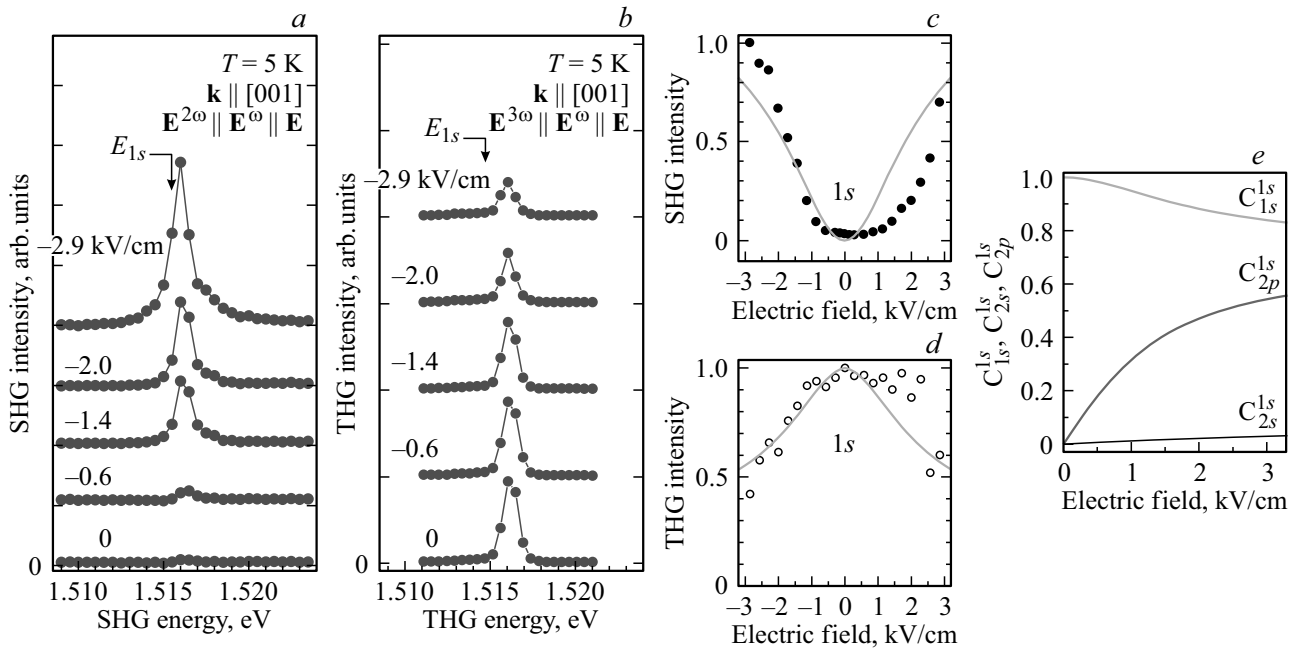


Рис. 3. Эффект электрического поля на ГВГ и ГТГ в GaAs на $1s$ -экситоне, поле приложено в геометрии $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$. (a), (b) ГВГ и ГТГ спектры для различных значений внешнего электрического поля; спектры получены сканированием по энергии фотонов для лазерных импульсов длительностью 8 ns и частотой повторения 10 Hz. (c), (d) Зависимости сигналов ГВГ и ГТГ от электрического поля. Символы соответствуют экспериментальным данным, а линии — расчету с помощью выражений (8) и (9). (e) Расчетные значения коэффициентов подмешивания экситонных состояний $C_j^{1s}(E)$ в зависимости от электрического поля.

го, чтобы отделить индуцированные вклады от кристаллографического сигнала ГВГ, можно воспользоваться тем обстоятельством, что даже в нецентросимметричных кристаллах, например, в GaAs и ZnSe, достаточно выбрать высокосимметричное направление $[001]$, вдоль которого кристаллографический сигнал ГВГ запрещен в ЭД приближении. В этом случае можно однозначно установить соответствующие механизмы для вкладов ГВГ, индуцируемых внешними полями, действующими на экситонные состояния и модифицирующими симметрию волновых функций этих состояний.

4.1. Генерация второй и третьей оптических гармоник, индуцированных электрическим полем на $1s$ -экситоне в GaAs. Представленные в этом разделе эксперименты проводились на эпитаксиальном слое GaAs толщиной 10 μm , выращенном методом газофазной эпитаксии на полуизолирующей подложке GaAs с ориентацией (001) [28,40]. Луч лазера накачки направлялся вдоль оси роста структуры ($\mathbf{k}^\omega \parallel [001]$), а внешнее электрическое поле прикладывалось в плоскости слоя ($\mathbf{E} \perp \mathbf{k}^\omega$). В такой геометрии эксперимента при отсутствии внешнего электрического поля сигнала второй гармоники нет, но наблюдается сигнал третьей гармоники на $1s$ -экситонном резонансе (рис. 3, a, b).

Выражения (3) и (4) для нелинейной поляризации ГВГ и ГТГ удобно переписать в следующем виде:

$$P_i^{2\omega} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{\text{cryst}}(E) E_j^\omega E_k^\omega + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{\text{ind}}(E) E_j^\omega E_k^\omega e_l + \epsilon_0 \chi_{ijklm}^{\text{ind}}(E, k^\omega) E_j^\omega E_k^\omega k_l^\omega e_m, \quad (5)$$

$$P_i^{3\omega} = \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{\text{cryst}}(E) E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega + \epsilon_0 \chi_{ijklm}^{\text{ind}}(E) E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega e_m + \epsilon_0 \chi_{ijklmn}^{\text{ind}}(E, k^\omega) E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega k_m^\omega e_n, \quad (6)$$

где $\mathbf{E} = E\mathbf{e}$ — внешнее электрическое поле, E — его амплитуда и \mathbf{e} — единичный вектор, задающий его направление. Электрическое поле может по-разному воздействовать на нелинейную поляризацию. Во-первых, оно может изотропным образом изменять величины компонент тензора нелинейной восприимчивости $\chi^{\text{cryst}}(E)$, не меняя при этом симметрию системы. В этом случае вносимые полем изменения в сигналы ГВГ и ГТГ определяются лишь амплитудой электрического поля E и не зависят от его направления. Во-вторых, электрическое поле \mathbf{E} , будучи полярным вектором, может понижать симметрию. Эти изменения учитываются введением тензоров $\chi_{ijkl}^{\text{ind}}(E)$, $\chi_{ijklm}^{\text{ind}}(E, k^\omega)$, $\chi_{ijklm}^{\text{ind}}(E)$ и $\chi_{ijklmn}^{\text{ind}}(E, k^\omega)$ более высокого ранга.

Как видно из рис. 3, a, при приложении электрического поля резонансный сигнал ГВГ появляется на энергии 1.516 eV вблизи $1s$ -экситонного резонанса. Поглощение света наблюдается при энергии $\mathcal{E}_{1s} = 1.5152$ eV, а энергетический сдвиг сигнала ГВГ связан с экситон-поляритонным эффектом. Этот эффект проявляется гораздо сильнее в кристалле ZnSe (см. раздел 4.5), в котором экситон имеет большую силу осциллятора. Интегральная интенсивность ГВГ растет примерно квадратично с ростом поля, рис. 3, c. В отличие от ГВГ, сигнал ГТГ наблюдается и в отсутствии поля, а его интенсивность в поле уменьшается, рис. 3, b, d.

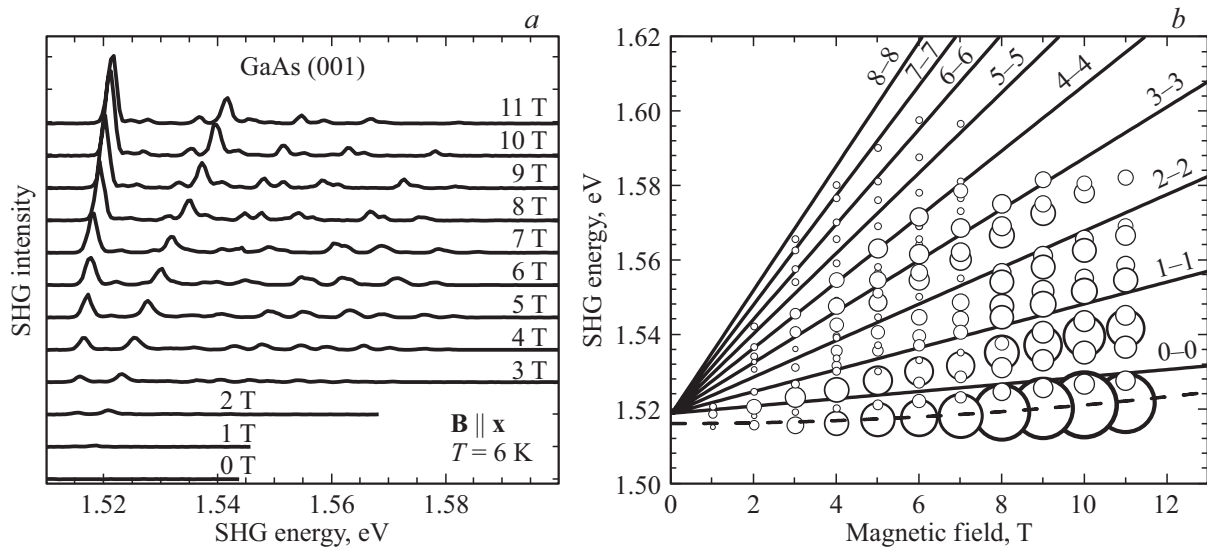


Рис. 4. Индуцированная магнитным полем ГВГ на экситонных состояниях в GaAs. (a) Спектры ГВГ для различных значений магнитного поля в геометрии Фогта $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$, $\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$. Спектр получен сканированием по энергии фотонов для лазерных импульсов длительностью 8 ns и частотой повторения 10 Hz. (b) Веерная диаграмма для магнито-экситонных резонансов в ГВГ спектре — зависимости энергии пиков ГВГ от магнитного поля. Размер символов иллюстрирует интенсивность экситонных линий. Штриховая линия показывает литературные данные для диамагнитного сдвига $1s$ -экситона. Сплошные линии дают энергии оптических переходов между уровнями Ландау свободных электронов и дырок, рассчитанные по формуле (11) для $N_e = N_h$. Состояния магнито-экситонов сдвинуты ниже этих энергий из-за кулоновского взаимодействия.

Микроскопический механизм воздействия электрического поля на экситонные ГВГ и ГТГ связан с тем, что поле смешивает состояния s и $2p$ с разной симметрией [40]. Волновая функция смешанного состояния имеет три вклада: $\Psi^f(\mathcal{E}^f) = C_{1s}^f(E)\Psi_{1s} + C_{2s}^f(E)\Psi_{2s} + C_{2p}^f(E)\Psi_{2p}$, которые включают невозмущенные волновые функции Ψ_j с коэффициентами смешивания $j = 1s, 2s, 2p$, зависящие от электрического поля. Величины коэффициентов приведены на рис. 3, e. Для геометрии эксперимента $\mathbf{k}^\omega \parallel \mathbf{z}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}^\omega$, т.е. $\mathbf{E} = E(e_x, e_y, 0)$, можно показать, что только индуцированная восприимчивость вносит вклад в сигнал ГВГ:

$$\chi_{xxxx}^{\text{ind}} = \chi_{yyyy}^{\text{ind}} = 2\chi_{xyyx}^{\text{ind}} = 2\chi_{xxyy}^{\text{ind}}, \quad (7)$$

$$\chi_{xxxx}^{\text{ind}}(\mathcal{E}^{1s}, E) = \chi_{yyyy}^{\text{ind}}(\mathcal{E}^{1s}, E) \propto C_{2p}^{1s}(E)C_{1s}^{1s}(E). \quad (8)$$

В случае сигнала ГТГ достаточно учесть только кристаллографический вклад в нелинейную восприимчивость:

$$\chi_{ijkl}^{\text{cryst}}(\mathcal{E}^{1s}, E) \propto [C_{1s}^{1s}(E)]^2 \approx 1 - [C_{2p}^{1s}(E)]^2. \quad (9)$$

Уменьшение амплитуды сигнала ГТГ связано с уменьшением $1s$ -вклада в волновой функции экситонного состояния, т.е. с уменьшением $C_{1s}^{1s}(E)$. Модельный расчет, результаты которого показаны линиями на рис. 3, c, d, дает отличное согласие с экспериментом.

4.2. Генерация второй оптической гармоники, индуцированной магнитным полем на магнито-экситонах в GaAs (орбитальное квантование). Для учета воздействия внешнего магнитного поля в процессе ГВГ

нелинейную поляризацию $\mathbf{P}^{2\omega}$ можно записать по аналогии описания эффекта электрического поля в виде (см. предыдущий раздел):

$$P_i^{2\omega} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{\text{cryst}}(B) E_j^\omega E_k^\omega + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{\text{ind}}(B) E_j^\omega E_k^\omega b_l + \epsilon_0 \chi_{ijklm}^{\text{ind}}(B, k^\omega) E_j^\omega E_k^\omega k_l^\omega b_m, \quad (10)$$

где $\mathbf{B} = B\mathbf{b}$ — внешнее магнитное поле, B — его амплитуда и \mathbf{b} — единичный вектор, задающий его направление. Необходимость привлечения \mathbf{kB} члена, описывающего нелинейную магнитооптическую пространственную дисперсию, определяется деталями микроскопического описания конкретного механизма ГВГ на экситонных состояниях [28,30,39]. Магнитное поле нарушает симметрию относительно обращения времени, что приводит к появлению новых тензоров нелинейной оптической восприимчивости. На электронные состояния магнитное поле воздействует через движущиеся заряды, приводя к орбитальному квантованию вследствие циклотронного движения электронов и дырок. Вместе с этим, магнитное поле воздействует на спиновые состояния электронов и приводит к зеемановскому расщеплению. Оба этих воздействия могут проявиться в ГВГ.

Индуцированная магнитным полем ГВГ на состояниях магнито-экситонов в GaAs показана на рис. 4, a. Сигнал ГВГ появляется в поле и растет по интенсивности как квадратичная функция магнитного поля B^2 . С ростом поля в спектре появляется все больше линий, которые сдвигаются в сторону больших энергий, как показано на рис. 4, b. Аналогичное поведение наблюдается в линейных оптических спектрах магнито-экситонов [42,43].

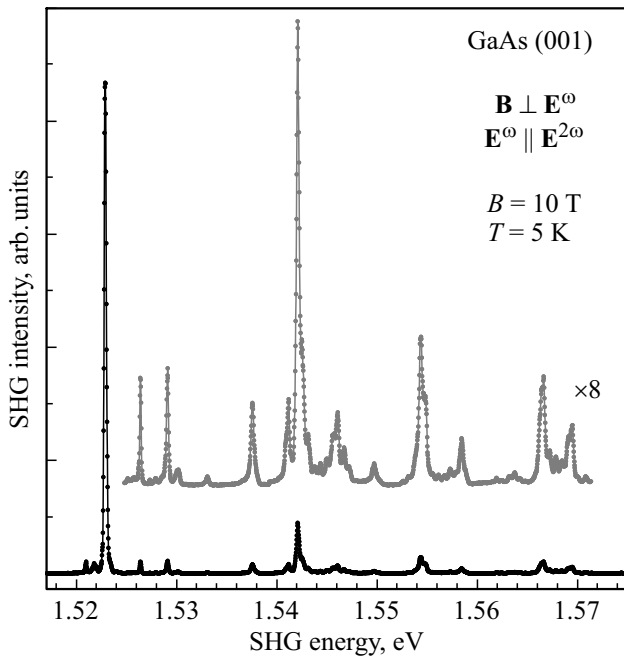


Рис. 5. Спектральная зависимость индуцированной магнитным полем ГВГ в геометрии Фогта $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$ на магнито-экситонах в GaAs. ГВГ возбуждалась спектрально широкими лазерными импульсами длительностью 150 fs и частотой повторения 30 kHz. Представленный спектр получен наложением шести спектров от лазерных импульсов для шести различных центральных энергий фотонов.

Несомненно, что спектр ГВГ должен быть богаче спектра линейного поглощения, поскольку в нем могут проявиться линии, требующие двухфотонного возбуждения. Как видно из рис. 4, экспериментальная картина весьма сложная, и большое количество наблюдаемых линий требует более глубокого анализа. В данном случае можно ограничиться идентификацией оптических переходов между уровнями Ландау для электронов и дырок, описываемых выражением для энергии орбитального квантования

$$E = E_g + \frac{e\hbar}{c} \left[\frac{1/2 + N_e}{m_e} + \frac{1/2 + N_h}{m_h} \right] B, \quad (11)$$

где $E_g = 1.519$ eV — ширина запрещенной зоны GaAs, $m_e = 0.067m_0$ и $m_h = 0.51m_0$ — эффективные массы электронов и тяжелых дырок, $N_e = N_h = 0, 1, 2, \dots$ — номера уровней Ландау. Как видно из рис. 5, измерение с фемтосекундными импульсами и высоким спектральным разрешением позволяет выделить значительно большее количество экситонных резонансов, и при этом, их спектральная ширина не превышает 0.25 meV.

Интересно отметить, что сигналы индуцированной магнитным полем ГВГ на экситонных состояниях в GaAs были зарегистрированы при повышении температуры решетки до 200 K [30]. Качественно похожие результаты были получены на экситонах в CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ($x = 0.01-0.08$) [30].

4.3. Индуцированная магнитным полем генерация второй оптической гармоники на экситонах в ZnO (магнитный эффект Штарка). Детальное экспериментальное и теоретическое исследование различных механизмов, отвечающих за индуцированную магнитным полем ГВГ на экситонных состояниях, было проведено в модельном и хорошо исследованном полупроводнике ZnO [38,39]. Этот кристалл имеет нецентросимметричную кристаллографическую структуру типа вюрцита (точечная группа bmm , пространственная группа $P6_3mc$). Исследованный кристалл был выращен гидротермальным методом. Образец имел толщину 500 μm и ориентацию $[0001]$, т. е. когда оптическая ось c перпендикулярно плоскости образца.

Сигнал кристаллографического вклада в ГВГ отсутствует при распространении лазерного луча параллельно оси c ($\theta = 0^\circ$, см. рис. 6, *a*), что согласуется с симметричным запретом ГВГ в случае ЭД приближения. ГВГ становится разрешенной в ЭД приближении при повороте образца на некоторый угол θ между осью c и волновым вектором \mathbf{k}^ω . На рис. 6, *a* показан богатый спектр экситонных резонансов для $\theta = 49^\circ$.

Сигналы ГВГ на экситонных состояниях $1s$ и $2s/2p$ могут быть индуцированы магнитным полем в ориентации $\theta = 0^\circ$, что показано на рис. 6, *b-d*. Удивительным представляется то наблюдение, что, несмотря на большую силу осциллятора $1s$ -экситонного состояния, интенсивность его сигнала ГВГ почти в 100 раз меньше, чем для $2s/2p$ -линии. Очевидно, что это должно быть связано с разной эффективностью соответствующих механизмов ГВГ. Детальный экспериментальный и теоретический анализ, проведенный в работе [38], показал, что сильный сигнал появляется за счет магнитного эффекта Штарка, который смешивает экситонные состояния $2s$ и $2p$. Магнитный эффект Штарка был предсказан теоретически в 1955 году [44] и продемонстрирован экспериментально в линейном оптическом отклике экситонов в CdS в 1960 году и позже в Cu_2O [45–48]. Эффект заключается в том, что при движении экситона под углом к магнитному полю, на электрон и дырку действуют силы Лоренца в противоположных направлениях. В системе координат, привязанной к центру масс экситона, это эквивалентно появлению эффективного электрического поля \mathbf{E}_{eff} :

$$\mathbf{E}_{\text{eff}} = \frac{\hbar}{M_{\text{exc}}} [\mathbf{k}_{\text{exc}} \times \mathbf{B}], \quad (12)$$

где $M_{\text{exc}} = m_e + m_h$ — эффективная масса экситона. Для когерентного процесса ГВГ требуется, чтобы вовлеченный в этот процесс оптический переход был разрешен как для двухфотонного поглощения, так и для однофотонного высвечивания. Однако в ЭД приближении $2s$ -экситонное состояние доступно только для однофотонного процесса, тогда как $2p$ -экситонное состояние может быть возбуждено только в результате двухфотонного процесса. Таким образом, каждое из этих состояний

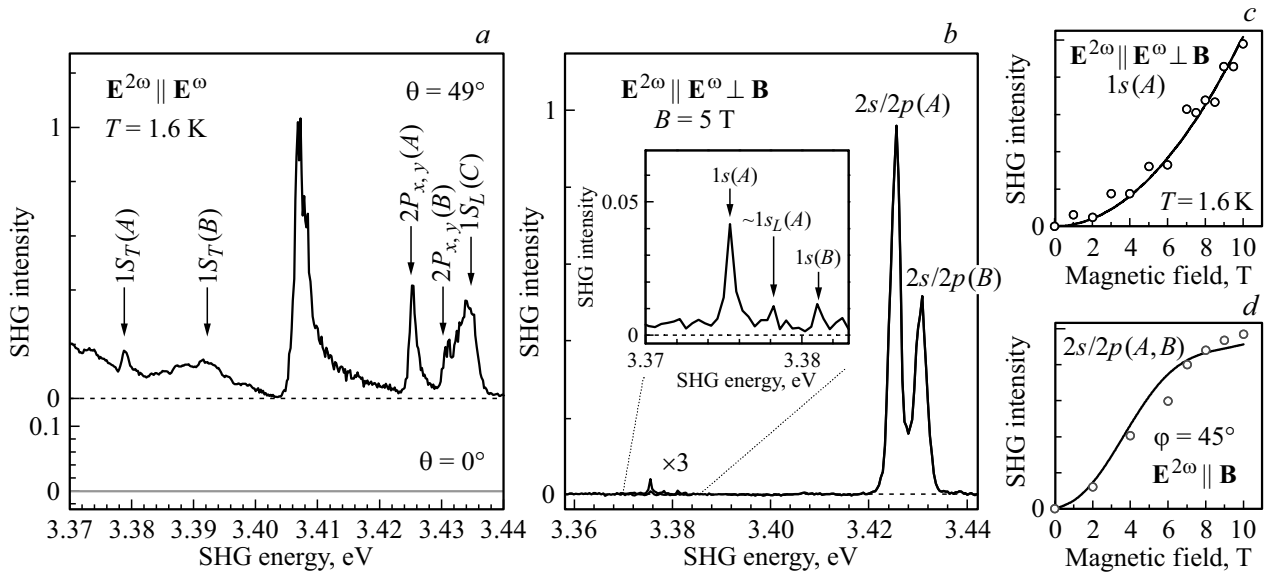


Рис. 6. Спектры сигналов ГВГ в ZnO, полученные сканированием по энергии фотонов для лазерных импульсов длительностью 8 ns и частотой повторения 10 Hz. (a) Спектры кристаллографического вклада в ГВГ без внешнего магнитного поля. Сигнал отсутствует для $\mathbf{k}^\omega \parallel [0001]$ и проявляется при угле наклона $\theta = 49^\circ$ между осью c и волновым вектором \mathbf{k}^ω . Литературные значения энергии А, В и С-экситонных состояний показаны стрелками. (b) Спектры индуцированной магнитным полем ГВГ в геометрии Фогта $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [0001]$. (c, d) Зависимости интегральной интенсивности сигналов ГВГ от магнитного поля для $1s(A)$ и $2s/2p(A,B)$ -экситонных линий.

по отдельности не может участвовать в процессе ГВГ. Однако, их смешивание за счет эффективного электрического поля \mathbf{E}_{eff} приводит к формированию гибридного $2s/2p$ -состояния, которое оказывается активным для

процесса генерации второй гармоники. Следует отметить, что в случае с генерацией оптических гармоник, магнитный эффект Штарка проявился гораздо ярче и эффективнее, чем в линейной оптике.

Механизмы возникновения ГВГ во внешних электрическом и магнитном полях на $1s(A, B, C)$, $2s(A, B, C)$ и $2p(A, B)$ -экситонных резонансах в гексагональном ZnO. Геометрия эксперимента: $\mathbf{k} \parallel z$, $\mathbf{E} = (0, E_y, 0)$, и $\mathbf{B} = (B_x, 0, 0)$. Вследствие перестановочной симметрии $\chi_{xy} = \chi_{yx}$. D и Q обозначают процессы, разрешенные в ЭД- и ЭК-приближениях, соответственно. Символы соответствуют различным механизмам: \blacklozenge — спиновый эффект Зеемана, \spadesuit — эффекты Штарка, магнитного Штарка и орбитальный эффект Зеемана, \star — спиновый эффект Зеемана на $2p_y$ -состоянии, и \clubsuit — спиновый эффект Зеемана на $2p_x$ -состоянии. На рис. 7 показаны вращательные анизотропии сигналов ГВГ, соответствующие приведенным механизмам второй гармоники в ZnO.

Механизмы	$1s, 2s$	$2s/2p_y$	$2p_z/2p_y$	$2p_y$	$2p_x$
Эффект Штарка $D_i^{2\omega} D_j^\omega D_l^\omega$ $E_y \neq 0, B_x = 0$		$\chi_{yy} = 2\chi_{xy} \neq 0,$ $\chi_{xx} = 0 \spadesuit$			
Магнитный эффект Штарка $D_i^{2\omega} D_j^\omega D_l^\omega$ $E_y = 0, B_x \neq 0$		$\chi_{yy} = 2\chi_{xy} \neq 0,$ $\chi_{xx} = 0 \spadesuit$			
Спиновый эффект Зеемана $D_i^{2\omega} D_j^\omega Q_l^{\omega,m}$ $E_y = 0, B_x \neq 0$	$\chi_{yy} = \chi_{xx} \neq 0,$ $\chi_{xy} = 0 \blacklozenge$				
Спиновый эффект Зеемана $Q_i^{2\omega,m} D_j^\omega D_l^\omega$ $E_y = 0, B_x \neq 0$				$\chi_{yy} \neq 0, \star$ $\chi_{xy} = \chi_{xx} = 0$	$\chi_{xy} \neq 0, \clubsuit$ $\chi_{yy} = \chi_{xx} = 0$
Орбитальный эффект Зеемана $Q_i^{2\omega,m} D_j^\omega D_l^\omega$ $E_y = 0, B_x \neq 0$			$\chi_{yy} = 2\chi_{xy} \neq 0,$ $\chi_{xx} = 0 \spadesuit$		

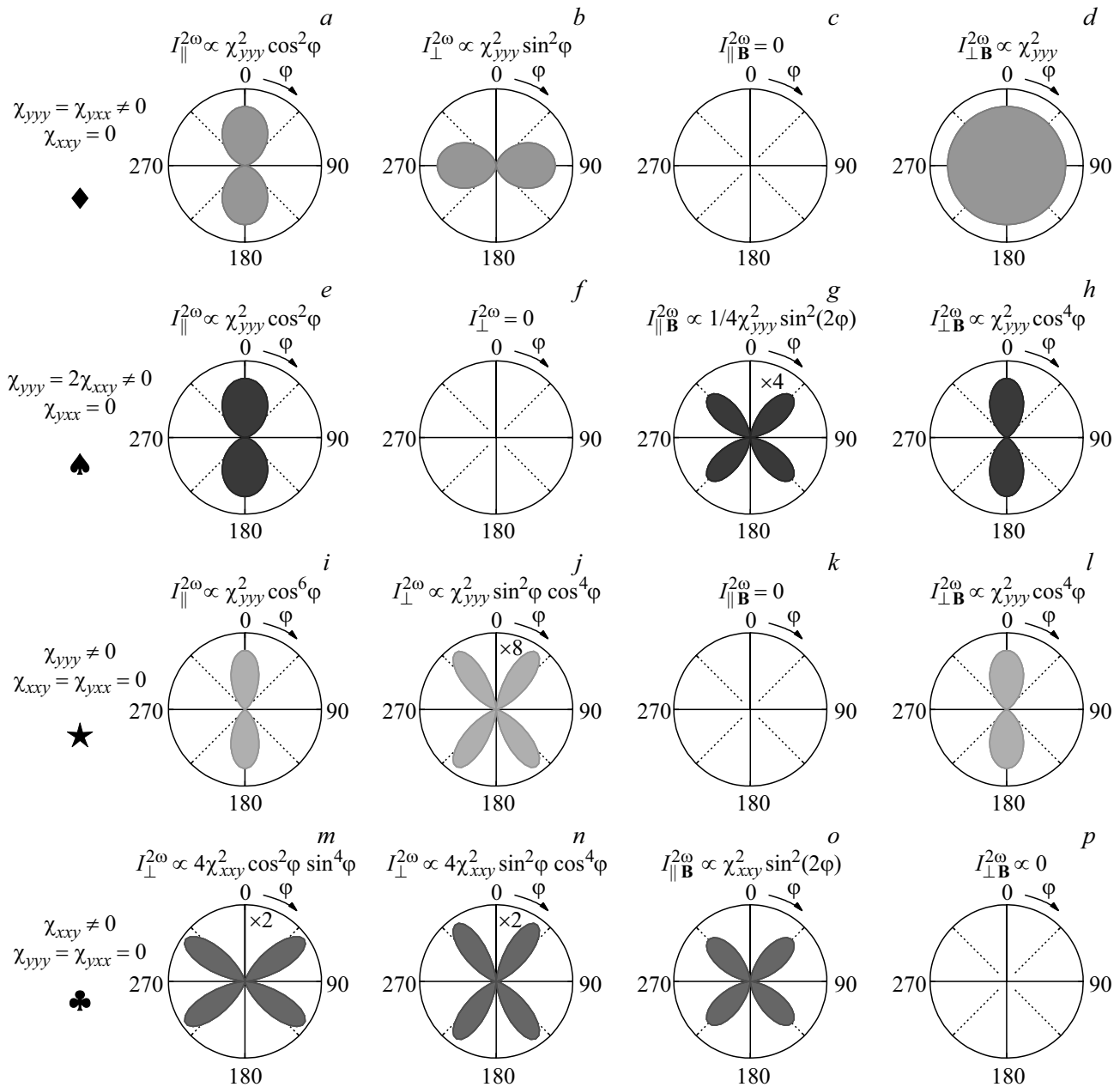


Рис. 7. Расчет вращательных анизотропий ГВГ в ZnO для различных ориентаций: $I_{\parallel}^{2\omega} — \mathbf{E}^{\omega} \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$, $I_{\perp}^{2\omega} — \mathbf{E}^{\omega} \perp \mathbf{E}^{2\omega}$, $I_{\parallel \mathbf{B}}^{2\omega} — \mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{B}$ и $I_{\perp \mathbf{B}}^{2\omega} — \mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{B}$. Символы показывают соответствие диаграмм и механизмов из таблицы: (a)–(d) \blacklozenge — спиновый эффект Зеемана; (e)–(h) \spadesuit — эффекты Штарка, магнитного Штарка и орбитальный эффект Зеемана; (i)–(l) \star — спиновый эффект Зеемана на $2p_y$ -состоянии; (m)–(p) \clubsuit — спиновый эффект Зеемана на $2p_x$ -состоянии.

Для установления различных механизмов генерации второй оптической гармоники на экситонах в ZnO может быть использован метод вращательной анизотропии, описанный в разделе 3. Измерение вращательной анизотропии обычно проводится при вращении либо параллельно ориентированных, либо скрещенных линейных поляризаторов в канале возбуждения и регистрации (см. раздел 3), но можно использовать и другие конфигурации. Например, возможно вращение только одного из поляризаторов при сохранении другого параллельным или перпендикулярным магнитному полю. В сочетании

с детальным микроскопическим анализом различных механизмов, вращательные анизотропии позволяют однозначно идентифицировать возможные механизмы, или разделять их вклады в случае вовлеченности нескольких механизмов на одном экситонном резонансе. Детальное рассмотрение этих вопросов было проведено в работе [39], и результаты показаны в таблице, где представлено несколько механизмов и соответствующие компоненты тензоров нелинейной восприимчивости. Вращательные анизотропии, соответствующие этим механизмам, показаны на рис. 7. В работе [39] обсуждаются три

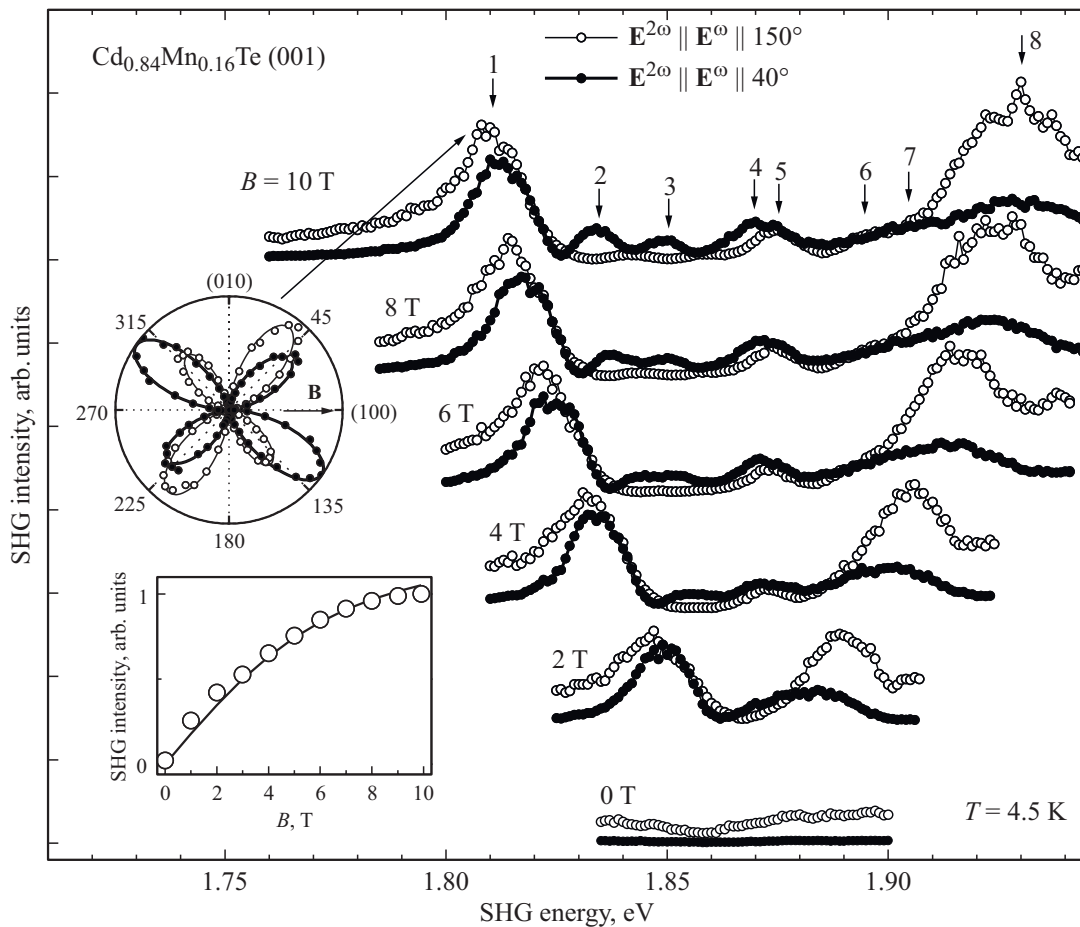


Рис. 8. Экситонные спектры ГВГ в полумагнитном полупроводнике $Cd_{0.84}Mn_{0.16}Te$ в условиях гигантского спинового расщепления за счет обменного взаимодействия экситонов с магнитными ионами Mn^{2+} . Магнитное поле приложено в геометрии Фогта $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$. Спектры получены сканированием по энергии фотонов для лазерных импульсов длительностью 8 ns и частотой повторения 10 Hz. На вставке приведена зависимость интегральной интенсивности ГВГ от магнитного поля. Эта зависимость отражает увеличение намагниченности в соответствии с функцией модифицированного Бриллюэна по формуле (13). Представленные вращательные анизотропии сигналов ГВГ измерены в магнитном поле 10 T при энергии 1.81 eV для двух геометрий: $\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$ — показана светлыми точками и $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$ — показана темными точками.

возможных механизма для индуцированной магнитным полем ГВГ: спиновый эффект Зеемана, орбитальный эффект Зеемана и магнитный эффект Штарка. Все рассмотренные механизмы ГВГ проявились на экситонных состояниях в ZnO. Так, например, за возникновение сигнала ГВГ на $1s$ -экситоне отвечает спиновый эффект Зеемана (см. таблицу).

4.4. Генерация второй оптической гармоники, индуцированной магнитным полем на экситонах в (Cd, Mn)Te (спиновое квантование). Полумагнитный полупроводник (Cd, Mn)Te является хорошим материалом для демонстрации вкладов в ГВГ, связанных со спиновым расщеплением экситонов. (Cd, Mn)Te является структурным аналогом диамагнитных полупроводников CdTe и (Cd, Mg)Te, в которых наблюдалась ГВГ, индуцированная магнитным полем за счет орбитального квантования [30]. Магнитные ионы Mn^{2+} , имеющие нескомпенсированный спиновый момент $S = 5/2$ на $3d^5$ -электронной оболочке, замещают в кристалле CdTe ионы Cd^{2+} . При

этом, замещение может иметь место в любой пропорции с образованием непрерывного ряда твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ вплоть до MnTe. Сильное обменное взаимодействие электронных состояний на краю зоны проводимости и валентной зоны с локализованными спиновыми моментами Mn^{2+} приводит к эффекту гигантского спинового расщепления как зонных состояний, так и связанных с ними экситонов [49,50]. В выбранном для исследования материале $Cd_{0.84}Mn_{0.16}Te$ ($E_g = 1.869$ eV) это расщепление достигает 120 meV при $B = 10$ T и $T = 4.5$ K. Феноменологически гигантское спиновое расщепление описывается модифицированной функцией Бриллюэна $B_{\frac{5}{2}}$:

$$E_{GZ}(S, J) = xS_0N_0 \left(\frac{\beta}{3} J - \alpha S \right) B_{\frac{5}{2}} \left[\frac{5\mu_B g_{Mn} B}{2k_B(T_{Mn} + T_0)} \right], \tag{13}$$

где $g_{Mn} = 2$, k_B — постоянная Больцмана, T_{Mn} — спиновая температура системы ионов Mn^{2+} , которая

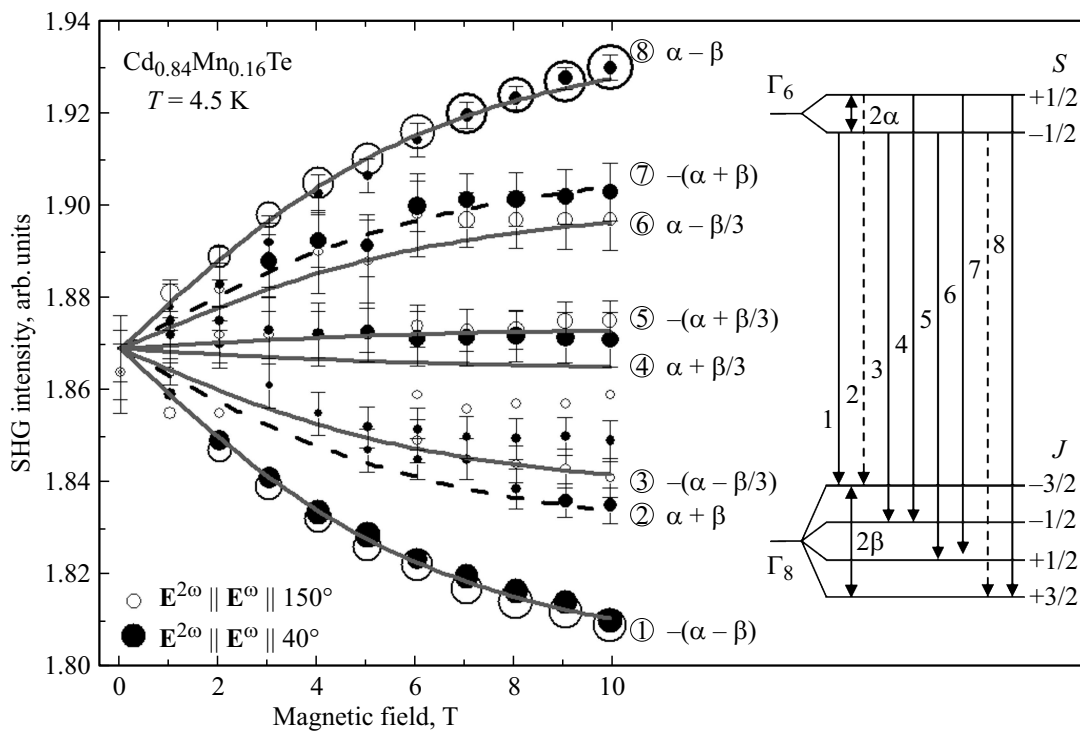


Рис. 9. Зависимость положения экситонных линий ГВГ в $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$, представленных на рис. 8, от магнитного поля (символы). Линиями показаны рассчитанные энергии оптических переходов, приведенных на схеме справа. Расчет проведен по формуле (13) с параметрами $S_0 = 0.8$ и $T_0 = 6.5$ K. На схеме сплошными стрелками показаны однофотонные переходы, наблюдаемые как в линейной оптике, так и в нелинейной ГВГ-спектроскопии. Штриховыми стрелками даны двухфотонные переходы, наблюдаемые только в спектрах ГВГ.

в нашем эксперименте равна температуре кристаллической решетки $T_{\text{Mn}} = T$; $S = 1/2$ — спин электрона в зоне проводимости, $J = 3/2$ — магнитный момент дырки в валентной зоне, S_0 и T_0 — феноменологические параметры, позволяющие учесть антиферромагнитное взаимодействие $\text{Mn}-\text{Mn}$, $N_0\alpha = 220$ meV и $N_0\beta = -880$ meV — обменные интегралы для электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне взаимодействующих с Mn^{2+} , соответственно.

Набор спектров ГВГ, индуцированных внешним магнитным полем в $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$, представлен на рис. 8 [31,32]. В выбранной геометрии эксперимента $\mathbf{k}^\omega \parallel [001]$ сигнал ГВГ отсутствует в нулевом магнитном поле $B = 0$. С ростом магнитного поля появляются сигналы ГВГ на экситонных состояниях, и в поле $B = 10$ T можно выделить восемь линий. Эти линии соответствуют оптическим переходам между различными спиновыми состояниями электронов и дырок, показанных на схеме на рис. 9. Интересно отметить, что переходы 2 и 7 требуют изменения углового момента на ± 2 и поэтому не наблюдаются в однофотонных процессах, но проявляются в ГВГ спектрах. В отличие от диамагнитных полупроводников, где рост интенсивности ГВГ пропорционален квадрату магнитного поля $I^\omega \propto B^2$ [30], в $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{Te}$ этот рост пропорционален намагниченности системы магнитных ионов. Это иллюстрирует вставка на рис. 8. Спектральные сдвиги линий в магнитном

поле, приведенные на рис. 9, хорошо описываются модифицированной функцией Бриллюэна (13). Этот результат показывает, что в полумагнитном полупроводнике $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$ наводимое магнитным полем спиновое расщепление является доминирующим механизмом наблюдаемой генерации второй оптической гармоники.

Индукцированная магнитным полем ГВГ может быть использована для оптического измерения и идентификации магнитного упорядочения. Такие исследования были проведены на магнитных полупроводниках EuTe и EuSe [33,34,36,37]. Эти материалы имеют простую кубическую решетку с центром инверсии в которых ГВГ запрещена в ЭД приближении. Тем не менее оказалось, что ГВГ возможна за счет МД механизмов в комбинации со спонтанной и индуцированной внешним магнитным полем намагниченностью.

4.5. Генерация второй оптической гармоники на экситон-поляритонах в ZnSe . На рис. 10 спектр ГВГ на экситоне в ZnSe сопоставлен со спектром отражения света. Для измерения отражения использовался спектрально широкополосный источник света — галогенная лампа накаливания. В спектре отражения виден сильный экситонный резонанс с минимумом для энергии фотонов 2.8037 eV. Узкий резонанс в спектре ГВГ сдвинут на 4.5 meV в сторону больших энергий и имеет максимум для 2.8082 eV. Этот сдвиг связан с особенностями дисперсии экситон-поляритона. Как показано схемати-

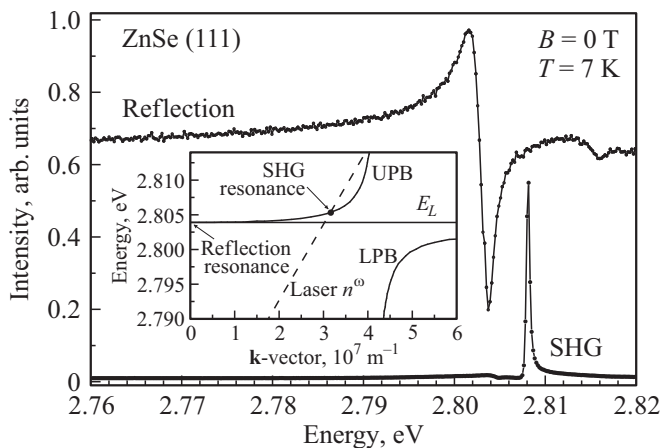


Рис. 10. Спектры ГВГ и отражения света на экситон-поляритоне в ZnSe. В геометрии эксперимента $\mathbf{k}^\omega \parallel [111]$ кристаллографический вклад в ГВГ разрешен в ЭД-приближении. На вставке схематически показан спектральный сдвиг между резонансами в отражении и ГВГ. Точкой отмечено пересечение дисперсионной зависимости n^ω лазерной накачки с верхней поляритонной ветвью (UPB). LPB — нижняя поляритонная ветвь, E_L — дисперсия продольной ветви. ГВГ возбуждалась спектрально широкими лазерными импульсами длительностью 150 fs и частотой повторения 30 kHz с максимумом при энергии 1.404 eV.

чески на вставке рис. 10, условия фазового синхронизма для ГВГ выполняются в точке, где дисперсия n^ω лазерного света пересекается с верхней поляритонной ветвью (UPB), и именно для этой энергии и происходит резонансное усиление ГВГ. В силу дисперсии экситон-поляритона, эта точка сдвинута по энергии от минимума в спектре линейного отражения света. Этот сдвиг в 4.5 meV проявился очень отчетливо в ZnSe из-за большой силы осциллятора экситона (энергия связи экситона составляет 20 meV). Как отмечено в разделе 4.1., аналогичный сдвиг наблюдался и в GaAs, но он составлял всего 0.8 meV в силу меньшей энергии связи экситона 4.2 meV. Отметим, что эксперименты по измерению ГВГ и ГТГ, как и эксперименты по двух- и трехфотонному поглощению света [7], могут стать мощным инструментом по исследованию экситон-поляритонной дисперсии и ее модификации во внешних электрическом и магнитном полях.

4.6. Гигантский рост генерации третьей оптической гармоники на 1s-экситоне в GaAs в магнитном поле. Для учета воздействия внешнего магнитного поля \mathbf{B} в процессе ГТГ нелинейную поляризацию $\mathbf{P}^{3\omega}$ можно записать в виде:

$$P_i^{3\omega} = \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{\text{cryst}}(B) E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega + \epsilon_0 \chi_{ijklm}^{\text{ind}}(B) E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega b_m + \epsilon_0 \chi_{ijklmn}^{\text{ind}}(B, k^\omega) E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega k_m^\omega b_n. \quad (14)$$

Выше в этой статье при исследовании процессов генерации второй гармоники в магнитном поле выбирались геометрии эксперимента, в которых кристалло-

графический вклад в ГВГ был запрещен по симметрии. В результате интенсивность ГВГ с увеличением поля росла, начиная с нулевых значений при $B = 0$. В случае генерации третьей оптической гармоники ситуация иная, так как она разрешена по симметрии во всех материалах и во всех ориентациях. Индуцированные внешними полями вклады $\chi_{ijklm}^{\text{ind}}(B)$ и $\chi_{ijklmn}^{\text{ind}}(B, k^\omega)$ могут интерферировать с кристаллографическим вкладом в ГТГ $\chi_{ijkl}^{\text{cryst}}$, однако, их зачастую можно не учитывать, но следует учитывать зависимость кристаллографического вклада от магнитного поля $\chi_{ijkl}^{\text{cryst}}(B)$. Результаты экспериментального исследования для такой ситуации приведены на рис. 11. ГТГ измерялась на GaAs в двух геометриях ориентации внешнего магнитного поля. В обоих случаях наблюдался очень сильный рост интенсивности ГТГ, которая в поле 10 Т увеличивалась до 50 раз для геометрии Фогта и в 25 раз для геометрии Фарадея. Проведенный модельный анализ показал, что эти яркие эффекты для ГТГ можно объяснить аномальной дисперсией в области экситон-поляритонных состояний, ростом силы осциллятора экситона в магнитном поле и поглощением сигнала ГТГ при распространении в образце GaAs. Модельные оценки позволили объяснить рост ГТГ в десятки раз, и выделить рост силы осциллятора как основного механизма усиления. Качественным подтверждением адекватности этой модели является тот факт,

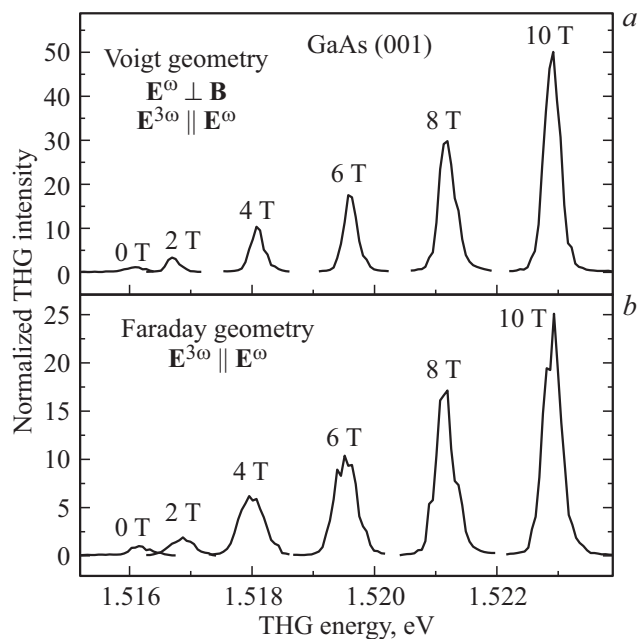


Рис. 11. Спектры сигналов ГТГ в GaAs на 1s-экситонном резонансе в зависимости от магнитного поля в геометрии Фогта $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$ (a) и Фарадея $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$ (b). Спектры получены сканированием по энергии фотонов для лазерных импульсов длительностью 8 ns и частотой повторения 10 Hz. Спектры нормированы на пиковую интенсивность ГТГ при $B = 0$, поэтому цифровые значения на вертикальной шкале соответствуют фактору усиления ГТГ в ненулевом магнитном поле по отношению к $B = 0$.

что эффект усиления ГГГ значительно слабее в CdTe и практически отсутствует в ZnSe вследствие того, что в этих материалах магнитные поля до 10 Т лишь незначительно увеличивают силу осцилляторов их экситонов.

4.7. Генерация второй оптической гармоники на квантово-размерных экситонах в квантовых ямах ZnSe/BeTe. Экситонная спектроскопия методом ГВГ может быть распространена и для исследования экситонов в низкоразмерных полупроводниковых гетероструктурах, но к настоящему времени такие исследования фактически отсутствуют. На рис. 12 представлены первые результаты исследований структуры ZnSe/BeTe с квантовыми ямами (20/10 nm, 10 периодов), выращенной методом молекулярно-пучковой эпитаксии на (001)-подложке GaAs. Эта гетеросистема имеет зонную структуру типа II, в которой электроны размерно-квантованы в зоне проводимости в слоях ZnSe, а дырки — в валентной зоне в слоях BeTe [50]. При этом, электроны за счет кулоновского взаимодействия создают для дырок метастабильное состояние в слое ZnSe. В достаточно широких квантовых ямах (> 15 nm) это позволяет наблюдать в спектрах отражения и фотолюминесценции сформированные носителями квазидвумерные экситоны [52–54]. Энергия таких экситонов находится вблизи запрещенной зоны ZnSe $E_g = 2.81$ eV.

В показанном на рис. 12 эксперименте волновой вектор возбуждающего света направлен параллельно оси роста структуры ($\mathbf{k}^\omega \parallel [001]$). Как уже обсуждалось выше, в этих условиях ГВГ запрещена в ЭД приближении, что согласуется с наличием лишь очень слабых сигналов ГВГ в отсутствие внешнего магнитного поля. Наличие этих слабых сигналов можно связать с некоторым понижением симметрии системы за счет электрического поля для пространственно-разделенных электронов и дырок, направленного вдоль оси роста структуры. Существенное увеличение интенсивности ГВГ, которое квадратично по магнитному полю (см. вставку рис. 12), наблюдается при приложении внешнего магнитного поля в геометрии Фогта. Идентификация экситонных состояний $1s$, $2s/2p$ и $3s/3p$ проведена по их диамагнитному сдвигу. Качественно, магнитоиндуцированная ГВГ в ZnSe/BeTe структуре с квантовыми ямами аналогична картине в объемных диамагнитных полупроводниках GaAs, CdTe и ZnO [30,39]. Детальное прояснение вкладов конкретных микроскопических механизмов требует дальнейшего исследования ГВГ на квантово-размерных экситонах в квантовых ямах. Насколько нам известно, это первое измерение индуцированной внешним магнитным полем ГВГ на квазидвумерных экситонах в полупроводниковых гетероструктурах с квантовыми ямами. Оно стало возможным благодаря предложенному методу измерения ГВГ с помощью спектрально широких лазерных импульсов длительностью 150 fs и использования высокого спектрального разрешения в канале регистрации сигнала. Данный метод открывает широкие возможности для исследований нелинейных оптических свойств низкоразмерных гетероструктур.

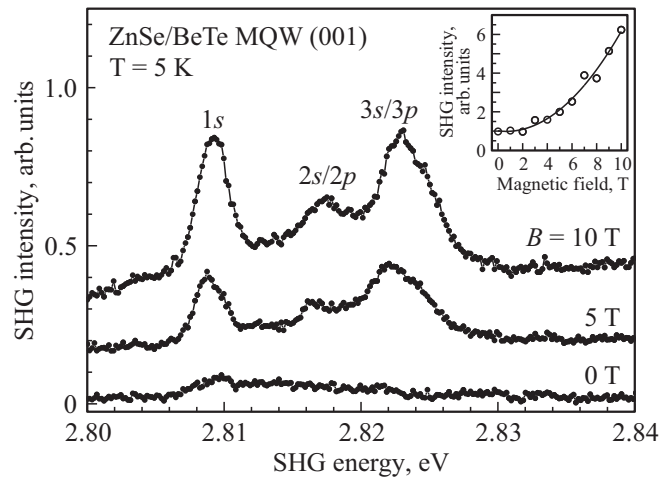


Рис. 12. Спектры ГВГ для структуры с квантовыми ямами ZnSe/BeTe (20/10 nm, 10 периодов) в магнитных полях 0, 5 и 10 Т в геометрии Фогта $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}^\omega \parallel [001]$, $\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$. ГВГ возбуждалась спектрально широкими лазерными импульсами длительностью 150 fs и частотой повторения 30 kHz с максимумом при энергии 1.410 eV. На вставке точками показана зависимость от магнитного поля сигнала ГВГ, проинтегрированного в диапазоне энергий фотонов 2.805–2.830 eV; линия показывает подгоночную кривую по квадратичной зависимости интенсивности ГВГ от магнитного поля $I^{2\omega} \propto B^2$.

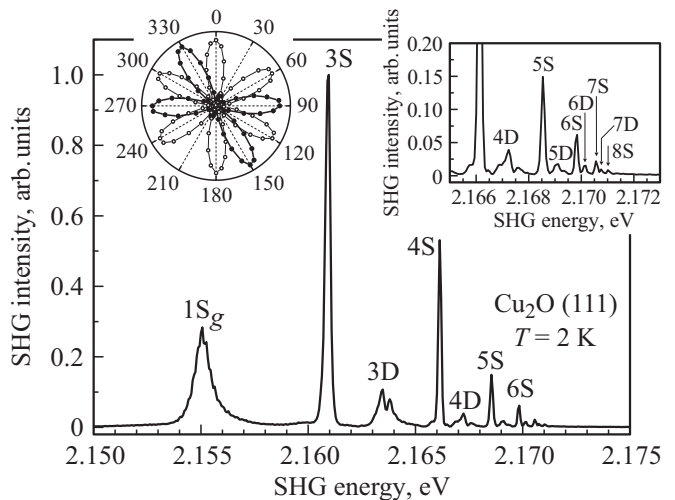


Рис. 13. Спектр сигнала ГВГ для $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, измеренный при возбуждении спектрально широкими лазерными импульсами длительностью 150 fs и частотой повторения 30 kHz с максимумом при энергии 1.087 eV; $\mathbf{k}^\omega \parallel [111]$, $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega \parallel [11\bar{2}]$. Показано основное состояние экситона зеленой серии $1S_g$ и возбужденные состояния экситонов желтой серии. На вставке представлены вращательные анизотропии ГВГ, измеренные для 3S-линии в геометриях $\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$ (темные точки) и $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$ (светлые точки).

4.8. Генерация второй оптической гармоники на экситоне Гросса в центросимметричном Cu_2O . Удивительным образом кристалл Cu_2O , в котором впервые была зарегистрирована водородоподобная серия возбуждений, ставшая доказательством существования экситона [5],

оказался абсолютно уникальным по своим свойствам для экситонной спектроскопии. Недавно в спектрах линейного поглощения Cu_2O были обнаружены экситонные возбужденные состояния вплоть до $n = 25$ [55]. На рис. 13 показан спектр ГВГ, измеренный в (111)-пластинке Cu_2O с использованием спектрально широких импульсов длительностью 150 fs. В этих измерениях спектральный максимум лазерных импульсов был зафиксирован на энергии 1.087 eV, а время интегрирования спектра не превышало 5 min. В спектре хорошо видны узкие линии, соответствующие $1S_g$ -состоянию экситона зеленой серии и возбужденным состояниям экситонов желтой серии вплоть до $8S$. Удивительным является сам факт наблюдения сильного сигнала ГВГ, поскольку в centrosymmetric кристалле Cu_2O вторая оптическая гармоника запрещена по симметрии в ЭД приближении. Анализ вращательных диаграмм для сигналов ГВГ позволил заключить, что в данном случае за однофотонное излучение в ГВГ ответственны процессы, разрешенные в ЭК приближении.

5. Заключение

В настоящей статье представлен краткий обзор исследований, показывающих широкие возможности изучения экситонов в полупроводниках методом генерации оптических гармоник. Этот подход позволяет исследовать экситонные свойства, которые не доступны методами линейной оптической спектроскопии, и получать новую информацию об энергетической и спиновой структурах экситонных состояний. К настоящему времени, эти исследования проведены на ограниченном числе модельных объемных полупроводников, и поэтому можно полагать, что это направление находится лишь в начале пути. Нет сомнения, что расширение исследований с использованием уже имеющихся и развивающихся методов спектроскопии оптических гармоник на другие полупроводники и квантоворазмерные структуры принесет много новых и неожиданных результатов.

В этот обзор вошли результаты исследований, выполненных в Техническом университете Дортмунда (Германия) и Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (Россия) в период с 2004 года по настоящее время.

Мы благодарны коллегам, которые внесли весомый вклад в эти исследования: I. Sanger, B. Kaminski, A.M. Kalashnikova, M. Laffrentz, B.A. Лукошкин, A.B. Henriques, D. Brunne, D. Frohlich, D. Feng и A. Farenbruch. Мы так же признательны E.L. Ивченко, M.M. Глазову и M.A. Семиной за плодотворные обсуждения.

Список литературы

- [1] J. Frenkel. *Phys. Rev.* **37**, 17, 1276 (1931).
- [2] Я.И. Френкель. *ЖЭТФ* **6**, 647 (1936).
- [3] G.H. Wannier. *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
- [4] N.F. Mott. *Trans. Farad. Soc.* **34**, 500 (1938).
- [5] Е.Ф. Гросс, Н.А. Каррыев. *ДАН СССР* **84**, 261, 471 (1952).
- [6] Е.Ф. Гросс, Н.А. Каррыев, Я.И. Френкель. Государственный реестр СССР, 28 сентября 1971 г. № 105. Формула открытия: Установлено ранее неизвестное явление — существование возбужденного состояния кристалла — экситон, который представляет собой связанную систему из электрона и дырки, способную двигаться по решетке и проявляющуюся в виде водородоподобной серии узких линий в спектре собственного поглощения света кристаллом.
- [7] Е.Ф. Гросс. *УФН* **76**, 433 (1962).
- [8] Р. Нокс. *Теория экситонов*. Наука, М. (1966).
- [9] D.C. Reynolds, T.C. Collins. *Excitons: Their Properties and Uses*. Academic, N.Y. (1981).
- [10] Excitons / Eds. E.I. Rashba, M.D. Sturge. Elsevier, Amsterdam (1987).
- [11] P.Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [12] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer-Verlag, Berlin (2005).
- [13] E.L. Ivchenko, G.E. Pikus. *Superlattices and Other Heterostructures*. Springer Series in Solid-State Sciences **110**, Springer, Berlin (1997).
- [14] E.L. Ivchenko. *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures*. Alpha Science, Harrow (2005).
- [15] *Spin Physics in Semiconductors*. Ed. M.I. Dyakonov. Springer Series in Solid-State Sciences **157**, Springer International Publishing AG (2017).
- [16] J. Shah. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. Springer, Berlin (1996).
- [17] D. Frohlich. Two- and three-photon spectroscopy of solids. In: *Nonlinear Spectroscopy of Solids: Advances and Applications* / Eds B. Di Bartolo, B. Bowlby. Plenum Press, N.Y. (1994). P. 289–326.
- [18] В.И. Бредихин, М.Д. Галанин, В.Н. Генкин. *УФН* **110**, 3 (1973).
- [19] S.A. Moskalenko, D.W. Snoke. *Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons: and Coherent Nonlinear Optics with Excitons*. Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- [20] A.V. Kavokin, J.J. Baumberg, G. Malpuech, F.P. Laussy. *Microcavities*. Oxford University Press, Oxford (2017).
- [21] Y.R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley, N.Y. (1984).
- [22] R.W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic. Elsevier, Burlington (2008).
- [23] J.E. Sipe, A.I. Shkrebtii. *Phys. Rev. B* **61**, 5337 (2000).
- [24] J.L. Cabellos, B.S. Mendoza, M.A. Escobar, F. Nastos, J.E. Sipe. *Phys. Rev. B* **80**, 155205 (2009).
- [25] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [26] P.D. Maker, R.W. Terhune, C.M. Savage. In: *Proc. 3rd Int. Conf. Quant. El., Paris* / Eds P. Grivet, N. Bloembergen (1963).
- [27] M. Fiebig, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev. *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 96 (2005).
- [28] V.V. Pavlov, A.M. Kalashnikova, R.V. Pisarev, I. Sanger, D.R. Yakovlev, M. Bayer. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157404 (2005).
- [29] V.V. Pavlov, A.M. Kalashnikova, R.V. Pisarev, I. Sanger, D.R. Yakovlev, M. Bayer. *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 168 (2005).
- [30] I. Sanger, D.R. Yakovlev, B. Kaminski, R.V. Pisarev, V.V. Pavlov, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **74**, 165208 (2006).
- [31] I. Sanger, D.R. Yakovlev, R.V. Pisarev, V.V. Pavlov, M. Bayer, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 117211 (2006).

- [32] I. Sanger, B. Kaminski, D.R. Yakovlev, R.V. Pisarev, M. Bayer, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut. *Phys. Rev. B* **74**, 235217 (2006).
- [33] B. Kaminski, M. Lafrentz, R.V. Pisarev, D.R. Yakovlev, V.V. Pavlov, V.A. Lukoshkin, A.B. Henriques, G. Springholz, G. Bauer, E. Abramof, P.H.O. Rappl, M. Bayer. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 057203 (2009).
- [34] B. Kaminski, M. Lafrentz, R.V. Pisarev, D.R. Yakovlev, V.V. Pavlov, V.A. Lukoshkin, A.B. Henriques, G. Springholz, G. Bauer, E. Abramof, P.H.O. Rappl, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **81**, 155201 (2010).
- [35] R.V. Pisarev, B. Kaminski, M. Lafrentz, V.V. Pavlov, D.R. Yakovlev, M. Bayer. *Phys. Status Solidi B* **247**, 1498 (2010).
- [36] M. Lafrentz, D. Brunne, B. Kaminski, V.V. Pavlov, A.B. Henriques, R.V. Pisarev, D.R. Yakovlev, G. Springholz, G. Bauer, E. Abramof, P.H.O. Rappl, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **82**, 235206 (2010).
- [37] M. Lafrentz, D. Brunne, B. Kaminski, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, A.B. Henriques, D.R. Yakovlev, G. Springholz, G. Bauer, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **85**, 035206 (2012).
- [38] M. Lafrentz, D. Brunne, B. Kaminski, V.V. Pavlov, A.V. Rodina, R.V. Pisarev, D.R. Yakovlev, A. Bakin, M. Bayer. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 116402 (2013).
- [39] M. Lafrentz, D. Brunne, A.V. Rodina, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, D.R. Yakovlev, A. Bakin, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **88**, 235207 (2013).
- [40] D. Brunne, M. Lafrentz, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, A.V. Rodina, D.R. Yakovlev, M. Bayer. *Phys. Rev. B* **92**, 085202 (2015).
- [41] D.R. Yakovlev, W. Warkentin, D. Brunne, J. Mund, V.V. Pavlov, A.V. Rodina, R.V. Pisarev, M. Bayer. *Nonlinear Optics and Applications IX* / Eds. M. Bertolotti, J.W. Haus, A.M. Zheltikov. *Proc. of SPIE* **9503**, 950302 (2015).
- [42] R.P. Seisyan, B.P. Zakharchenya. In: *Landau Level Spectroscopy* /Eds. G. Landwehr, E.I. Rashba. Elsevier Science, Amsterdam (1991). Ch. 7.
- [43] Р.П. Сейсян. *Спектроскопия диамагнитных экситонов*. Наука, М. (1984).
- [44] А.Г. Самойлович, Л.Л. Коренблит. *ДАН СССР* **100**, 43 (1955).
- [45] D.G. Thomas, J.J. Hopfield. *Phys. Rev. Lett.* **5**, 505 (1960).
- [46] D. Thomas, J. Hopfield. *Phys. Rev.* **124**, 657 (1961).
- [47] Е.Ф. Гросс, Б.П. Захарченя, О.В. Константинов. *ФТТ* **3**, 305 (1961).
- [48] Е.Ф. Гросс, В.Ф. Агекян. *Письма в ЖЭТФ* **8**, 605 (1968).
- [49] *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Springer Series in Materials Science **144** / Eds. J. Kossut, J.A. Gaj. Springer-Verlag, Heidelberg (2010).
- [50] J.K. Furdyna. *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [51] A.V. Platonov, V.P. Kochereshko, E.L. Ivchenko, G.V. Mikhailov, D.R. Yakovlev, M. Keim, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3546 (1999).
- [52] A.V. Platonov, D.R. Yakovlev, U. Zehnder, V.P. Kochereshko, W. Ossau, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr. *J. Crystal Growth* **184–185**, 801 (1998).
- [53] С.В. Зайцев, В.Д. Кулаковский, А.А. Максимов, Д.А. Пронин, И.И. Тартаковский, Н.А. Гиппиус, Т. Литц, Ф. Фишер, А. Ваг, Д.Р. Яковлев, В. Оссау, Г. Ландвер. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 351 (1997).
- [54] А.А. Максимов, С.В. Зайцев, И.И. Tartakovskii, V.D. Kulakovskii, D.R. Yakovlev, W. Ossau, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1231 (1999).
- [55] T. Kazimierzczuk, D. Fröhlich, S. Scheel, H. Stolz, M. Bayer. *Nature* **514**, 343 (2014).

Редактор Ю.Э. Кутаев