

03,09

Эффекты магнитного поля в экситонной генерации оптических гармоник

© В.В. Павлов

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

E-mail: pavlov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2020 г.

В окончательной редакции 26 марта 2020 г.

Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Рассмотрены механизмы, ответственные за генерацию оптических гармоник в нескольких классах материалов на экситонных переходах. В кубическом полупроводнике GaAs наблюдается магнитоиндуцированная генерация второй оптической гармоники в области орбитального квантования валентной зоны и зоны проводимости. Обнаружена необычайно сильная генерация третьей оптической гармоники в области $1s$ -экситона во внешнем магнитном поле, обусловленная экситон-поляритонным резонансом. В гексагональном широкозонном полупроводнике ZnO выявлена генерация второй оптической гармоники с участием экситонных резонансов $1s$, $2s$ и $2p$ в магнитном поле. В зависимости от симметрии экситонных состояний механизмы генерации второй оптической гармоники определяются спиновым и орбитальным эффектами Зеемана, а также эффектом магнито-Штарка. Исследован магнитоиндуцированный вклад в ГВГ в области экситонных переходов в антиферромагнетике Cr_2O_3 , находящемся во внешнем магнитном поле.

Ключевые слова: генерация оптических гармоник, магнито-индуцированные эффекты, экситонные состояния, полупроводники GaAs и ZnO, магнитный диэлектрик Cr_2O_3 .

DOI: 10.21883/FTT.2020.09.49770.20H

1. Введение

В линейной оптике распространение и поглощение света в твердых телах определяются однофотонными процессами без изменения энергии фотона. Генерация второй и третьей оптических гармоник (ГВГ и ГТГ) являются простейшими нелинейными оптическими процессами второго и третьего порядков [1]. Генерация гармоник в нелинейной оптической среде управляется многофотонными процессами — трехфотонным в случае ГВГ и четырехфотонным для ГТГ. При прохождении света через намагниченную среду возникает целый класс магнитооптических явлений — это хорошо известные эффекты Фарадея, магнитного кругового дихроизма, магнитного линейного двупреломления и дихроизма [2,3]. При отражении света от намагниченной среды также имеют место линейные и квадратичные эффекты Керра [4,5]. В случае генерации оптических гармоник возможен ряд новых нелинейных эффектов для намагниченной среды [6–8]. Линейные и нелинейно-оптические эффекты определяются различными типами оптических восприимчивостей, которые, в свою очередь, определяются электронно-спиновыми состояниями исследуемого материала, и поэтому могут рассматриваться как взаимодополняющие друг друга инструменты исследования твердых тел.

Нелинейные оптические процессы ГВГ и ГТГ описываются нелинейными восприимчивостями второго $\chi^{(2)}$ и третьего $\chi^{(3)}$ порядков, являющимися весьма чувствительными к кристаллографической симметрии, опреде-

ляемой пространственным расположением ионов в кристаллической решетке, а также к магнитной симметрии, связанной с пространственным распределением магнитных моментов ионов [9,10]. Используя уникальные особенности метода оптических гармоник, можно определять пространственные магнитные группы [11], визуализировать антиферромагнитные домены [12], проводить оптическую микроскопию с высоким разрешением [13]. Нелинейные восприимчивости $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ существенно зависят от электронно-спиновых состояний в области экситонных резонансов [14].

Экситоны как внутриатомные возбуждения впервые описаны Френкелем [15], экситоны большого радиуса, известные как экситоны Ванье–Мотта [16,17], были открыты Гроссом и Карриевым [18]. Нелинейная спектроскопия экситонных состояний с использованием оптических гармоник позволяет получать новую фундаментальную информацию. Например, изучать электродипольно запрещенные экситонные состояния методом ГВГ в C_{60} [19] и Cu_2O [20,21], исследовать симметричные свойства ультратонких пленок MoS_2 и h-BN [22], экситонные эффекты усиления ГВГ в WSe_2 [23] и CrI_3 [24]. Исследование генерации второй гармоники в полупроводниках в присутствии магнитного поля позволяет получить дополнительную уникальную информацию о новых типах оптических нелинейностей, например, в диамагнитных полупроводниках GaAs, CdTe, ZnO, Cu_2O [25–28], разбавленных магнитных полупроводниках (Cd,Mn)Te [29] и магнитных полупроводниках EuTe и EuSe [30,31].

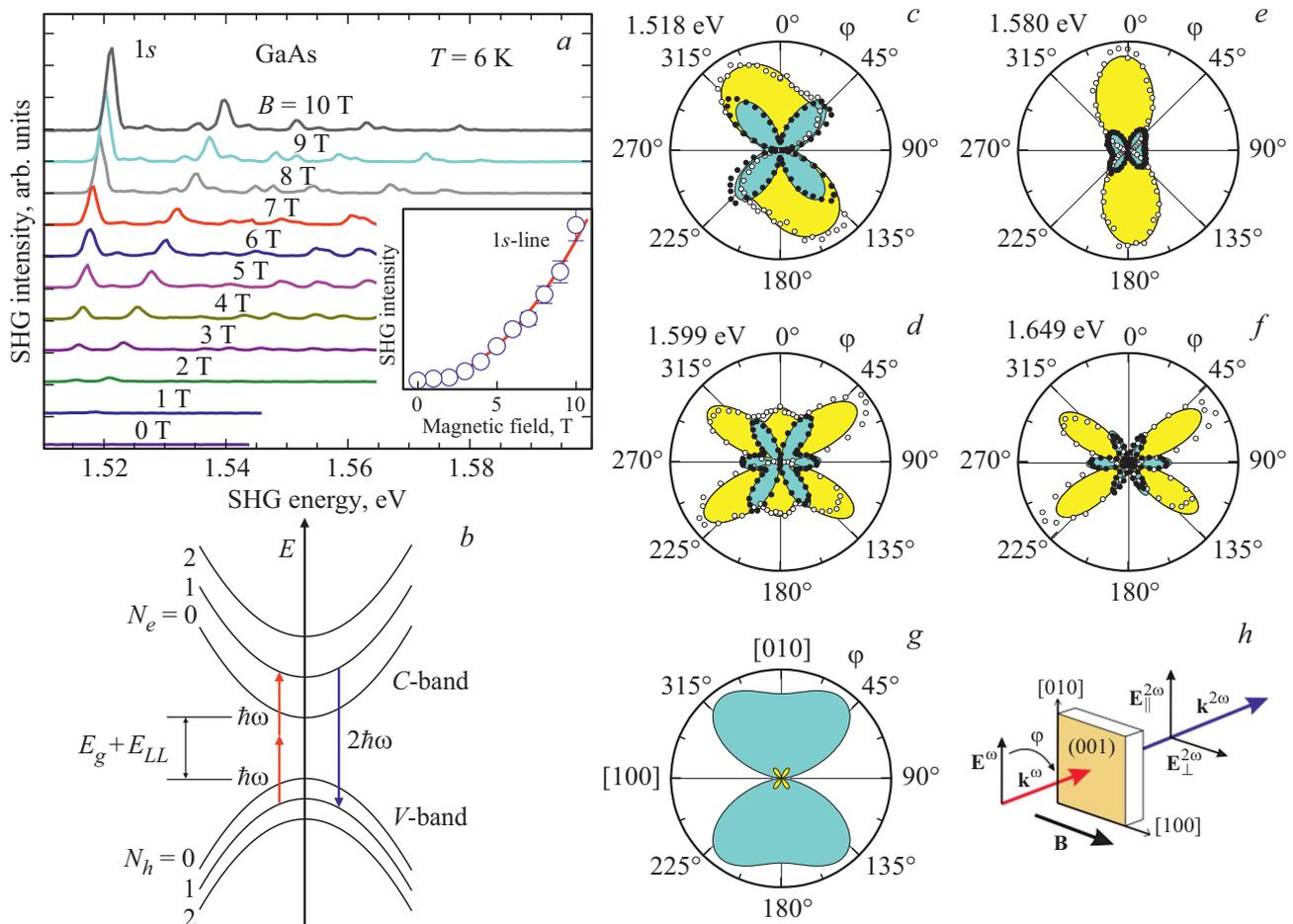


Рис. 1. (a) Спектры ГВГ в GaAs в области $1s$ -экситонного резонанса для различных магнитных полей в геометрии Фогта при $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$. Вставка показывает зависимость интегральной интенсивности ГВГ для самой сильной $1s$ -линии от магнитного поля H , сплошная линия — приближение зависимостью $I^{2\omega} \propto B^2$; (b) энергетический спектр GaAs в области края запрещенной зоны с учетом орбитального квантования Ландау; (c)–(f) вращательные анизотропии интенсивностей ГВГ, измеренные для различных энергий фотона $2\hbar\omega$ в геометрии $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega$ (светлая затененная область) и $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega$ (темная затененная область), $T = 6\text{ K}$, $B = 7\text{ T}$, экспериментальные данные приведены точками, а линии — результат моделирования; (g) результат моделирования вращательной анизотропии интенсивности ГВГ с учетом электродипольного магнитоиндуцированного вклада; (h) геометрия эксперимента, φ — азимутальный угол поворота плоскости поляризации света \mathbf{E}^ω ($\mathbf{E}^{2\omega}$), на рис. 1, (c–g) приведены интенсивности ГВГ как функции угла φ .

В настоящей работе описаны нелинейные оптические эффекты в магнитном поле, связанные с генерацией оптических гармоник в различных классах материалов — на экситонах Ванье–Мотта в полупроводниках GaAs и ZnO и экситонах Френкеля в магнитном диэлектрике Cr_2O_3 .

Магнитное поле нарушает симметрию относительно обращения времени и вызывает новые нелинейные отклики на оптическое возбуждение. В рассмотренных материалах наблюдаются спектры оптических гармоник с четко определенными поляризационными свойствами и характерными зависимостями от магнитного поля. Для объяснения наблюдаемых явлений использованы специфические нелинейные процессы взаимодействия света с намагниченной средой. Мы полагаем, что описываемые механизмы индуцированных магнитным полем ГВГ и

ГТГ могут быть актуальными и для других полупроводников и магнитных диэлектриков. Полученные результаты могут быть интересными для исследователей, работающих в области нелинейной оптики и полупроводниковых материалов.

2. Генерация второй оптической гармоники в кубическом полупроводнике GaAs на уровнях Ландау

GaAs является полупроводником типа $A^{III}B^V$ с прямой запрещенной зоной и нецентросимметричной кристаллической структурой типа цинковой обманки. GaAs — это важный материал как для многочисленных техниче-

ских применений, так и для фундаментальной физики. Недавние публикации свидетельствуют о новых нелинейных свойствах этого материала и структур на его основе [32–34].

Генерация второй гармоники является нелинейным оптическим процессом, который разрешен в электродипольном приближении в нецентросимметричных средах и структурах при воздействии электромагнитной волны на фундаментальной частоте ω . Источником нелинейной волны ГВГ является нелинейная поляризация $\mathbf{P}^{2\omega}$, осциллирующая на удвоенной частоте 2ω , причем интенсивность ГВГ пропорциональна квадрату нелинейной поляризации: $I^{2\omega} \sim |P^{2\omega}|^2$. В кубическом полупроводнике GaAs, обладающем нецентросимметричной кристаллографической точечной группой $m\bar{3}m$, внешнее магнитное \mathbf{B} может индуцировать новые оптические нелинейности. Нелинейная поляризация $\mathbf{P}^{2\omega}$, связанная с компонентами электрического поля на фундаментальной частоте $\mathbf{E}^{2\omega}$, может быть записана следующим образом:

$$\mathbf{P}^{2\omega} = \varepsilon_0 {}^{\text{cr}}\chi^{(2)} : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega + \varepsilon_0 {}^{\text{m}}\chi^{(3)} : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega \mathbf{B}, \quad (1)$$

где тензоры ${}^{\text{cr}}\chi^{(2)}$ и ${}^{\text{m}}\chi^{(3)}$ описывают кристаллографический и магнито-индуцированный вклады в нелинейную поляризацию $\mathbf{P}^{2\omega}$ соответственно. Ненулевые компоненты тензоров ${}^{\text{cr}}\chi^{(2)}$ и ${}^{\text{m}}\chi^{(3)}$ могут быть определены по таблицам для конкретной симметрии кристалла [35].

На рис. 1, *a* показаны спектральные зависимости интенсивности ГВГ для различных магнитных полей в GaAs. С увеличением магнитного поля возникает серия узких линий, смещающихся примерно от энергии 1.515 eV к более высоким энергиям и увеличивающих свою интенсивность. Увеличение интенсивности пропорционально квадрату магнитного поля B^2 , как видно из соответствующей подгонки экспериментальных данных для самой сильной $1s$ -линии на вставке в рис. 1, *a*.

Наблюдаемая серия узких линий ГВГ в спектральном диапазоне 1.5–1.8 eV объясняется орбитальным квантованием энергетических зон с образованием уровней Ландау [25,26,36]. Дополнительная энергия в спектре GaAs за счет образования уровней Ландау может быть записана в виде [25]:

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

где m_e и m_h — это эффективные массы электрона и тяжелой дырки, равные 0.067 и 0.51 от массы электрона, соответственно; N_e и N_h — это номера уровней Ландау для валентной зоны и зоны проводимости (0, 1, 2, ...). Рис. 1, *b* схематически показывает уровни Ландау в GaAs и оптический трехфотонный процесс ГВГ.

Новую важную информацию о возможных вкладах в процесс ГВГ может дать измерение вращательной анизотропии, которая на практике является поляризационной зависимостью интенсивности ГВГ. При этом, как правило, используются две геометрии — параллельное расположение поляризатора и анализатора $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega$ и

перпендикулярное $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega$. На рис. 1, *c–f* показаны вращательные анизотропии интенсивностей ГВГ в GaAs, измеренные для различных энергий фотона $2\hbar\omega$ в двух геометриях. Рис. 1, *h* показывает геометрию эксперимента — ориентацию векторов электрического поля фундаментальной волны \mathbf{E}^ω , волны ГВГ $\mathbf{E}^{2\omega}$, магнитного поля \mathbf{B} , волновых векторов \mathbf{k}^ω и $\mathbf{k}^{2\omega}$ относительно кристаллографических осей GaAs.

Интенсивность ГВГ регистрировалась как функция азимутального угла φ — угла между направлением [010] и вектором \mathbf{E}^ω . Вращательные анизотропии интенсивности ГВГ на рис. 1, *c–f* проявляют довольно сложные зависимости. На рис. 1, *g* показан результат моделирования вращательной анизотропии интенсивности ГВГ с учетом электродипольного магнито-индуцированного вклада в нелинейную поляризацию $\mathbf{P}^{2\omega}$, описываемого тензором ${}^{\text{m}}\chi^{(3)}$, см. уравнение (1). Ни одна из зависимостей, показанных на рис. 1, *c–f*, не может быть смоделирована при учете лишь электродипольного магнитоиндуцированного вклада. Присутствие сильного сигнала ГВГ ууух, который запрещен в электродипольном приближении, может быть понято при учете вкладов, не связанных с электродипольным приближением. Для возможного описания вращательной анизотропии ГВГ в магнитном поле было предложено учесть вклад, связанный с нелинейной магнитооптической пространственной дисперсией [25]. Данный вклад может быть записан таким образом:

$$\mathbf{P}^{2\omega} = \varepsilon_0 {}^{\text{m}}\chi^{(4)} : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega \mathbf{k} \mathbf{B}, \quad (3)$$

где ${}^{\text{m}}\chi^{(4)}$ — аксиальный тензор пятого ранга, который имеет семь независимых компонент для GaAs. Экспериментальные данные вращательной анизотропии в обеих геометриях были подогнаны с учетом магнитоиндуцированных вкладов в уравнениях (1) и (3), результаты показаны линиями на рис. 1, *c–f*. В расчете учитывались вклады, связанные с компонентами тензора ${}^{\text{m}}\chi^{(4)}$ $xxuzx = xuxzx$, $ууууу$ и $ухххх$, а также тензора ${}^{\text{m}}\chi^{(3)}$ $хуух = -уухх = -ухух$. Получено хорошее согласие между экспериментальными данными и расчетными зависимостями вращательной анизотропии интенсивности ГВГ. Это указывает на обоснованность учета нелинейной магнитооптической пространственной дисперсии в сочетании с электродипольным механизмом в процессе ГВГ для GaAs в области края фундаментального поглощения.

3. Гигантское усиление третьей оптической гармоники в GaAs в области $1s$ -экситона в магнитном поле

Генерация третьей гармоники является нелинейным оптическим процессом, который разрешен в электродипольном приближении в любых средах. Источником

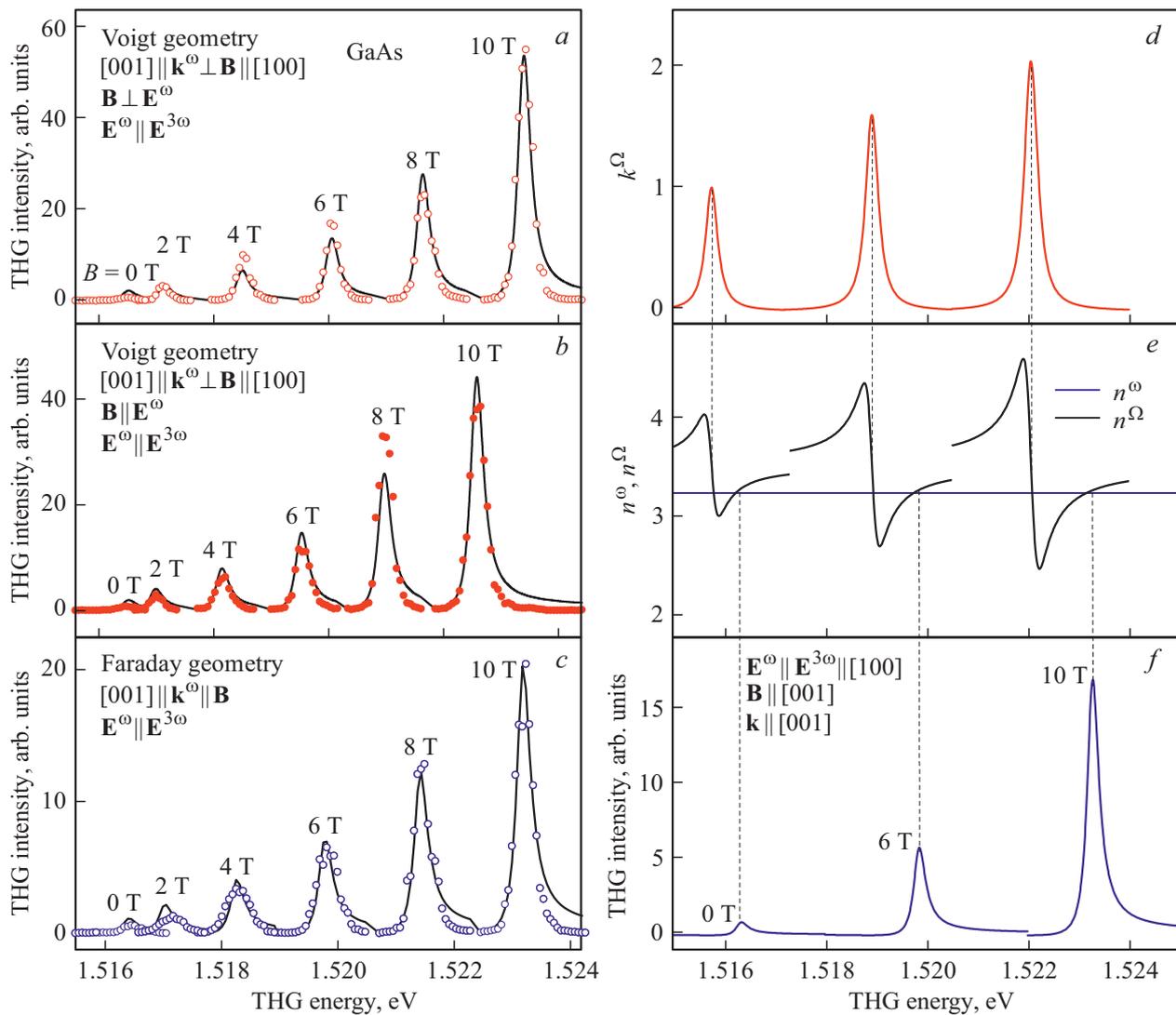


Рис. 2. (a)–(c) Точками показаны экспериментальные спектральные зависимости ГТГ в GaAs, измеренные в окрестности 1s-экситонного резонанса для различных магнитных полей с $E^{3\omega} \parallel E^\omega$, линии — рассчитанные спектры ГТГ, (a) геометрия Фогта $E^\omega \parallel [010]$, $E^\omega \perp B$, (b) геометрия Фогта $E^\omega \parallel [100]$, $E^\omega \parallel B$, (c) — геометрия Фарадея $E^\omega \parallel [010]$, $E^\omega \perp B \parallel [001]$; рассчитанные спектры для показателя поглощения k^Ω (d) и показателей преломления n^ω, n^Ω (e); (f) рассчитанные спектры ГТГ.

нелинейной волны ГТГ является нелинейная поляризация $P^{3\omega}$, которая может быть записана так

$$P^{3\omega} = \epsilon_0 \text{cr} \chi^{(3)} : E^\omega E^\omega E^\omega + \epsilon_0 \text{m} \chi^{(4)} : E^\omega E^\omega E^\omega B, \quad (4)$$

где тензоры $\text{cr} \chi^{(3)}$ и $\text{m} \chi^{(4)}$ описывают кристаллографический и магнитоиндуцированный вклады в нелинейную поляризацию $P^{3\omega}$ соответственно. Новые оптические нелинейности, задействованные в процессе ГТГ, позволяют изучать оптические состояния, которые могут быть недоступными для процессов более низкого порядка.

Поскольку процесс ГТГ разрешен по симметрии во всех средах в электродипольном приближении, которое, по сути, определяет наиболее сильный механизм взаимодействия света с нелинейной средой, то не должно быть существенного влияния на результирующую интенсивность ГТГ процесса четвертого порядка ($\text{m} \chi^{(4)}$),

связанного с внешним магнитным полем. Однако совершенно неожиданным экспериментальным результатом явилось наблюдение гигантского усиления ГТГ во внешнем магнитном поле в GaAs в области 1s-экситона при увеличении напряженности магнитного поля B от 0 до 10 Т [37].

На рис. 2, a–c показаны спектральные зависимости интенсивности ГТГ в GaAs, измеренные в окрестности 1s-экситона для различных магнитных полей в геометриях Фогта и Фарадея. Для каждого магнитного поля наблюдается хорошо выраженный пик в области 1s-экситона, интенсивность которого существенно увеличивается с ростом величины магнитного поля B от 0 до 10 Т. ГТГ сигналы в GaAs характеризуются хорошо определенными поляризационными свойствами и зависимостями от магнитного поля. Для объяснения

наблюдаемого гигантского усиления ГТГ в GaAs была разработана подробная микроскопическая теория, учитывающая увеличение силы осциллятора $1s$ -экситона и перестройку экситон-поляритонных параметров во внешнем магнитном поле при распространении волны ГТГ [37].

Для описания наблюдаемого резкого увеличения интенсивности ГТГ в магнитном поле предлагается следующая модель. Используя теорию генерации оптических гармоник в средах с потерями [38], можно записать выходную интенсивность ГТГ $I^{3\omega}$ следующим образом:

$$I^{3\omega} \propto |\phi^{\text{cr}} \chi^{(3)} E^\omega E^\omega E^\omega|^2, \quad (5)$$

$$\phi = \left(\frac{1}{n^\omega + 1} \right)^2 \left[\frac{\tilde{n}^{\Omega^2} + 2\tilde{n}^{\Omega} + n^\omega}{(\tilde{n}^{\Omega} + 1)^2 (\tilde{n}^{\Omega^2} - n^{\omega^2})} \right],$$

где ϕ — безразмерный параметр распространения, содержащий показатели преломления n^ω и \tilde{n}^{Ω} на основной частоте ω и частоте ГТГ $\Omega = 3\omega$ соответственно. Отметим, что показатель преломления n^ω — вещественный при распространении фундаментальной волны в области прозрачности GaAs, а показатель преломления \tilde{n}^{Ω} — комплексная величина при распространении волны ГТГ вблизи $1s$ -экситона в GaAs. Для расчета интенсивности ГТГ в области $1s$ -экситона необходимо учитывать дисперсию показателей преломления n^ω , \tilde{n}^{Ω} и нелинейной оптической восприимчивости $\text{cr}\chi^{(3)}$. Показатель преломления n^ω практически не имеет дисперсии при энергиях фотонов ~ 0.5 eV [39]. Дисперсионную зависимость \tilde{n}^{Ω} можно найти, используя основное соотношение $\tilde{n}^{\Omega^2} = \tilde{\epsilon}^{\Omega}$. Комплексная диэлектрическая функция $\tilde{\epsilon}^{\Omega}$ для $1s$ -экситона может быть записана как [40]:

$$\tilde{\epsilon}^{\Omega} = \epsilon_b + \frac{4\pi d^2}{E_T - \hbar\Omega - i\hbar\Gamma}, \quad (6)$$

где ϵ_b — фоновая диэлектрическая проницаемость, d — электрический дипольный момент перехода, Γ — коэффициент затухания, E_T — поперечная энергия, включающая энергию связи экситона E_0 и кинетическую энергию $\frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\text{exc}}}$, M_{exc} — трансляционная масса экситона. На основе спектральных измерений отражения GaAs(001) в магнитном поле определены величина d и поперечная энергия экситона E_T в зависимости от внешнего магнитного поля в диапазоне 0–10 Т [24]. На рис. 2, d – e приведены рассчитанные спектры для действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления $\tilde{n}^{\Omega} = n^{\Omega} + ik^{\Omega}$ и показателя преломления n^ω . Тензор нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка $\text{cr}\chi^{(3)}$ для энергий фотонов, близких к $1s$ -экситону в GaAs, имеет резонансную зависимость, которую можно записать следующим образом [41]:

$$\text{cr}\chi^{(3)} \propto \frac{4\pi d^2}{E_T - \hbar\Omega - i\hbar\Gamma}. \quad (7)$$

На рис. 2, a – c (сплошные линии) и рис. 2, f показаны рассчитанные интенсивности ГТГ для различных величин напряженности магнитного поля. Легко заметить,

что резкое увеличение интенсивности ГТГ возможно при условии $n^\omega = n^\Omega$. Это условие является реализацией фазового синхронизма для ГТГ $\Delta k = \frac{3\Omega}{c} (n^\omega - n^\Omega) = 0$ [41], что и приводит к резкому увеличению интенсивности ГТГ при энергиях фотонов, близких к $1s$ -экситон-поляритонным состояниям в GaAs.

4. Экситонная генерация второй гармоники в гексагональном полупроводнике ZnO

Полупроводник ZnO типа A^{III}B^{VI} имеет широкую запрещенную зону $E_g = 3.37$ eV при комнатной температуре, что делает его прозрачным в видимом диапазоне электромагнитного излучения; он также обладает богатой структурой экситонных состояний при низких температурах [42]. Большая энергия связи экситонов (60 meV) обуславливает повышенный практический интерес к ZnO как перспективному материалу для оптоэлектронных приборов, т.к. генерация экситонов и их рекомбинация возможны уже при комнатной температуре [43].

Для выяснения нелинейных магнитооптических свойств ZnO проведено спектральное исследование генерации второй оптической гармоники на экситонных состояниях во внешнем магнитном поле [27,44]. ZnO обладает нецентросимметричной гексагональной кристаллографической точечной группой $6mm$, характерной для цинковой обманки (тип вюрцита). На рис. 3, a показана электронная зонная структура ZnO. Валентная зона образована орбиталями $2p^2$ ионов O^{2-} , а зона проводимости образована орбиталями $4s$ ионов Zn^{2+} . $2p$ -орбитали и антисвязывающие sp^3 -орбитали расщеплены гексагональным кристаллическим полем на две подзоны Γ_5 и Γ_1 . Спин-орбитальное взаимодействие приводит к дальнейшему расщеплению на три двукратно вырожденных состояния валентной зоны $(\Gamma_1 \oplus \Gamma_5) \oplus \Gamma_7 = \Gamma_7 \oplus \Gamma_9 \oplus \Gamma_7$. Во всех полупроводниках типа вюрцита эти состояния обычно обозначаются от более высоких до более низких энергий как $A(\Gamma_9)$, $B(\Gamma_7)$ и $C(\Gamma_7)$. Однако ZnO обладает инвертированным порядком зон с обозначением $A(\Gamma_7)$, $B(\Gamma_9)$ и $C(\Gamma_7)$ [42].

На рис. 3, b показана геометрия эксперимента. Эксперименты проводились для двух углов наклона образца θ . На рис. 3, c показаны спектры ГВГ в ZnO для $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega$, $\varphi = 45^\circ$ и $\theta = 49^\circ$, измеренные при $T = 1.6$ К в различных магнитных полях. Измерения проведены для случая, когда могут наблюдаться одновременно как кристаллографический, так и магнитоиндуцированный вклады в ГВГ, см. уравнение (1). Спектральные измерения выполнены в диапазоне энергий фотонов ГВГ 3.37–3.45 eV, включающем зоны $A(\Gamma_7)$, $B(\Gamma_9)$ и $C(\Gamma_7)$.

Для измерения лишь одного магнитоиндуцированного вклада возможно использование геометрии эксперимента при нормальном падении света на образец для $\theta = 0^\circ$. В силу симметрии для данной ориентации образца

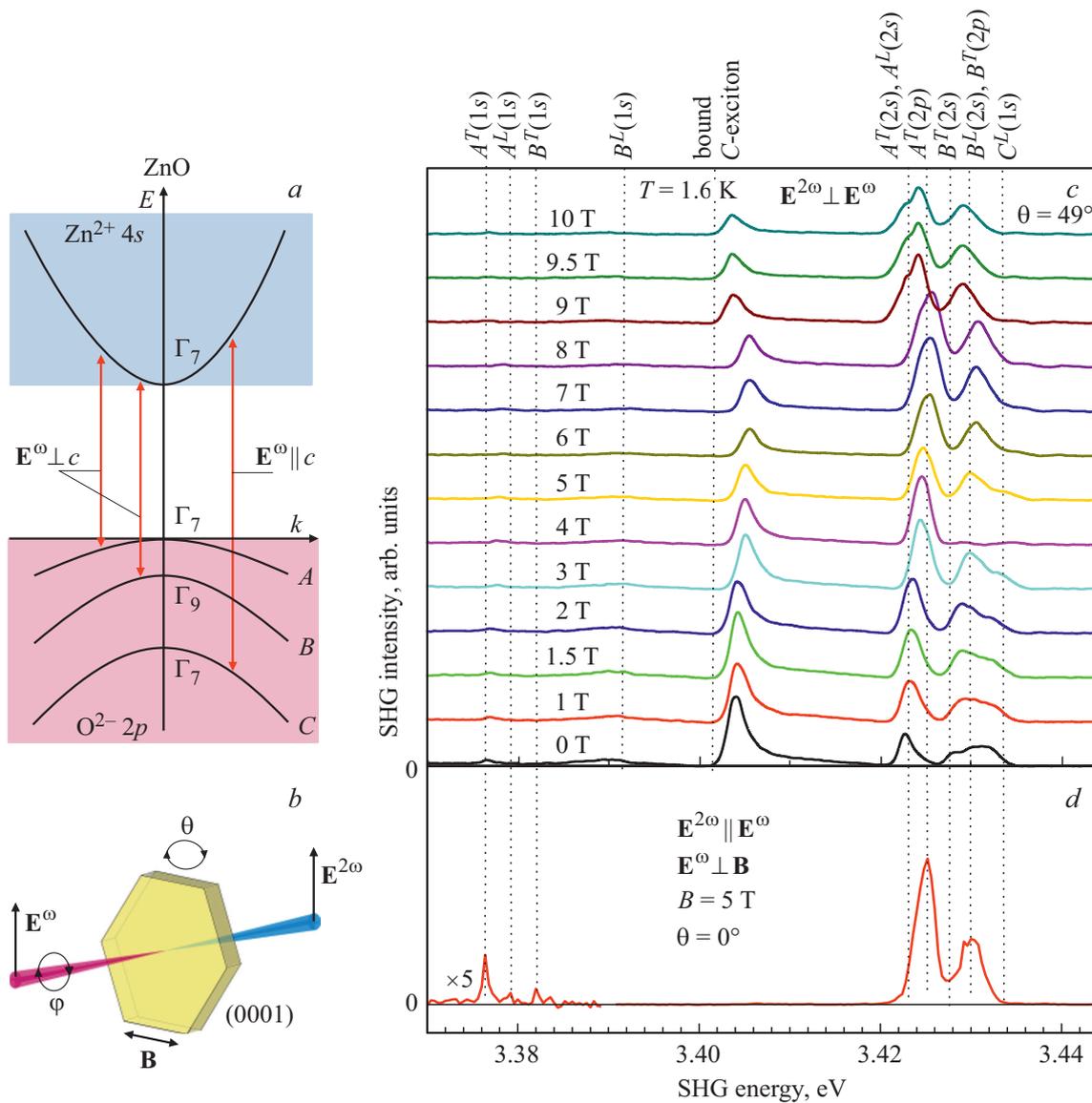


Рис. 3. (a) Электронная зонная структура ZnO; (b) геометрия эксперимента, θ — угол наклона образца, φ азимутальный угол поворота плоскости поляризации света \mathbf{E}^ω ($\mathbf{E}^{2\omega}$); (c) — кристаллографические спектры ГВГ в ZnO для $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega$, $\varphi = 45^\circ$ и $\theta = 49^\circ$, измеренные при $T = 1.6$ К в различных магнитных полях; (d) — магнитоиндуцированная ГВГ для $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega$, $\varphi = 0^\circ$ и $\theta = 0^\circ$. Пунктирными линиями обозначены положения экситонов A, B и C.

кристаллографический вклад в ГВГ не наблюдается. На рис. 3, d показана магнитоиндуцированная ГВГ для $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega$, $\varphi = 0^\circ$ и $\theta = 0^\circ$, измеренная при $T = 1.6$ К в магнитном поле 5 Т. Три линии в нижней части спектрального диапазона 3.37–3.38 eV соответствуют экситону $1s(A)$, состояниям средней поляритонной ветви $1s(A, B)$ и параэкситону $1s(B)$, причем первая линия при 3.3754 eV является наиболее интенсивной. Сильная линия ГВГ при 3.407 eV не связана с каким-либо собственным экситонным состоянием, поэтому наиболее вероятно может быть обусловлена реализацией фазового синхронизма вследствие поляритонных эффектов в диэлектрической проницаемости ZnO в спектральном диапазоне энергий экситонов [45]. В спектральном диа-

пазоне экситонных состояний $2s/2p(A, B)$ видны две наиболее сильные линии в верхней части спектрального диапазона 3.42–3.43 eV.

В работе [27] разработана подробная микроскопическая теория наблюдаемого магнитоиндуцированного вклада ГВГ в ZnO, выявлены основные механизмы оптических нелинейностей в зависимости от симметрии экситонных состояний. Определим эти механизмы: I. спиновый эффект Зеемана, который смешивает экситонные спиновые состояния через возмущение $\sim \sigma_x B_x$, где σ_x — соответствующая матрица Паули; II. орбитальный эффект Зеемана, который влияет на состояния p , имеющие ненулевой орбитальный момент $L = 1$, и смешивает состояния $2p_x$ и $2p_y$ через возмуще-

ние $\sim L_x B_x$; III. эффект магнито-Штарка [27,44]. Эффект магнито-Штарка возникает вследствие противоположно направленных сил Лоренца, действующих на электрон и дырку при движении экситона в магнитном поле. При этом возмущение волновой функции экситона связано с действием эффективного электрического поля \mathbf{E}_{eff} :

$$\mathbf{E}_{eff} = \frac{\hbar}{M_{exc}} [\mathbf{k}_{exc} \times \mathbf{B}], \quad (8)$$

где M_{exc} и \mathbf{k}_{exc} эффективная масса и волновой вектор экситона, соответственно. Эффективное электрическое поле \mathbf{E}_{eff} смешивает экситонные состояния $2s/2p(A, B)$, что приводит к наблюдаемым сильным линиям ГВГ в магнитном поле в спектральном диапазоне 3.42–3.43 eV.

5. Фемтосекундная спектроскопия генерации второй гармоники в антиферромагнетике Cr₂O₃

Оксид хрома Cr₂O₃ является скомпенсированным одноосным антиферромагнетиком с достаточно высокой температурой Нееля $T_N = 307.5$ К. Переменная ориентация спинов четырех ионов хрома Cr³⁺ в элементарной ячейке при температурах ниже T_N подчиняется операции симметрии $\bar{1}$, и поэтому разрешает линейный магнитоэлектрический эффект. Это интересное физическое явление было предсказано Дзялошинским [46] и экспериментально подтверждено Астровым [47]. В работе [48] продемонстрирована возможность магнитоэлектрической памяти на основе Cr₂O₃ при комнатной температуре.

Фемтосекундная методика с высоким спектральным разрешением [21] использована для изучения ГВГ в магнитном диэлектрике — антиферромагнетике Cr₂O₃ в магнитных полях 0–10 Т. Измерения выполнены в области экситонов Френкеля — электродипольных переходов ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$. На рис. 4, *a* показаны поляризованные спектры поглощения в Cr₂O₃ при $T = 2$ К для двух поляризаций: σ и π [49]. Спектры различаются наличием пиков в разных спектральных областях: 1.704 eV — для σ поляризации и 1.707 eV — для π поляризации. Это хорошо известная область узких R-линий — электронных переходов для ионов Cr³⁺ в тригональном кристаллическом поле, например в рубине Cr:Al₂O₃. На рис. 4, *b* показаны спектры ГВГ, измеренные при низкой температуре в Cr₂O₃ в нулевом магнитном поле и при $B = 10$ Т. Спектр в нулевом магнитном поле соответствует литературным данным [50].

В нулевом магнитном поле ГВГ в Cr₂O₃ определяется двумя нелинейными вкладами [50]:

$$\mathbf{P}^{2\omega} = i\epsilon_0\chi^{(2)}(c) : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega, \quad (9)$$

$$\mathbf{M}^{2\omega} = i\epsilon_0\chi^{(2)}(i) : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega, \quad (10)$$

где i — мнимая единица, нелинейная восприимчивость c -типа $\chi^{(2)}(c)$ определяет электродипольный вклад в

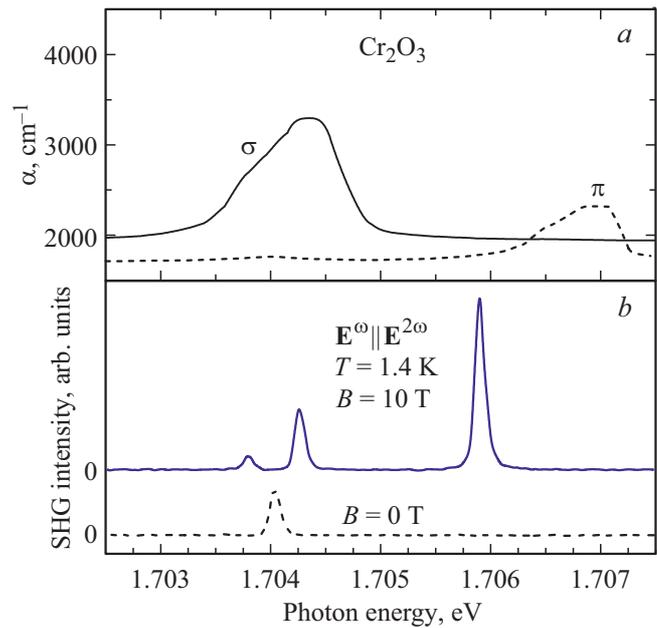


Рис. 4. (а) Поляризованные спектры поглощения в Cr₂O₃ при $T = 2$ К [49]; (б) сравнение спектров ГВГ, измеренных при низкой температуре в Cr₂O₃ в нулевом магнитном поле и при $B = 10$ Т; (с) схема экситонных состояний с учетом обменного взаимодействия в нулевом и ненулевом магнитном поле, направленном вдоль оптической оси $\mathbf{B} \parallel C_3$ [51]. Сплошными стрелками показаны разрешенные электродипольные переходы. Переходы, отмеченные пунктирными стрелками, становятся разрешенными в ненулевом магнитном поле.

ГВГ и имеет ненулевые компоненты лишь при температурах ниже T_N , эти компоненты можно определить по таблицам для магнитной точечной группы $\bar{3}m$, а нелинейная восприимчивость i -типа $\chi^{(2)}(i)$ определяет магнитодипольный вклад в ГВГ, связанный с намагниченностью $\mathbf{M}^{2\omega}$, и обладает ненулевыми компонентами при температурах как ниже, так и выше T_N для точечной группы $\bar{3}m$ [35].

Во внешнем магнитном поле возможно появление нового магнитоиндуцированного вклада в ГВГ:

$$\mathbf{P}^{2\omega} = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(c) : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega \mathbf{B}, \quad (11)$$

где нелинейная восприимчивость $\chi^{(3)}(c)$ обладает ненулевыми компонентами при температурах ниже T_N . На рис. 4, *b* представлена спектральная зависимость ГВГ в Cr_2O_3 , находящемся во внешнем магнитном поле $B = 10$ Т. Хорошо заметно зеемановское расщепление линии для энергии фотонов $2\hbar\omega = 1.704$ эВ, а также появление магнитоиндуцированной линии для $2\hbar\omega = 1.706$ эВ. Для возможного объяснения магнитоиндуцированного вклада в ГВГ на рис. 4, *c* показана схема экситонных состояний с учетом обменного взаимодействия в нулевом и ненулевом магнитном поле [51]. Переход $\Gamma_1^+ \rightarrow \Gamma_1^-$, отмеченный как π' , становится разрешенным в ненулевом магнитном поле, и наиболее вероятно отвечает за появление сильного пика ГВГ в Cr_2O_3 для $2\hbar\omega = 1.706$ эВ.

6. Заключение

В спектральном диапазоне 1.52–1.77 эВ в объемном полупроводнике GaAs наблюдается магнитоиндуцированная генерация второй оптической гармоники в области орбитального квантования — на уровнях Ландау. Феноменологическая модель показывает, что для правильного описания вращательной анизотропии ГВГ требуется учет как электродипольного вклада, так и вклада, определяемого нелинейной магнитооптической пространственной дисперсией. В GaAs обнаружено гигантское усиление генерации третьей гармоники во внешнем магнитном поле. Данный эффект обусловлен увеличением силы осциллятора $1s$ -экситона и тонкой подстройкой параметров ГТГ на экситон-поляритонных состояниях в магнитном поле. В гексагональном широкозонном полупроводнике ZnO в магнитном поле выявлена ГВГ с участием экситонных резонансов $1s(A, B)$, $2s(A, B)$, $2p(A, B)$ и $1s(C)$ в диапазоне энергий фотонов 3.2–3.5 эВ. В зависимости от конкретной симметрии экситонных состояний механизмы ГВГ определяются спиновым и орбитальным эффектами Зеемана, а также эффектом магнито-Штарка. На экситонах Френкеля — в области электродипольных переходов $^4A_2 \rightarrow ^2E$ в магнитном поле выявлены новые спектральные особенности ГВГ в антиферромагнетике Cr_2O_3 .

Благодарности

Автор выражает свою признательность I. Sänger, M. Lafrentz, D. Brunne, B. Kaminski, W. Warkentin, J. Mund (Technische Universität Dortmund, Dortmund, Germany), D.R. Yakovlev, M. Bayer (Technische Universität Dortmund, Dortmund, Germany и ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург, Россия), Р.В. Писареву, А.М. Калашниковой, А.В. Родиной, М.А. Семиной, М.М. Глазову, Е.Л. Ивченко (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург, Россия).

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (19-52-12063), DFG-TRR16 (С8) и программы Президиума РАН № 5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.R. Shen. The Principles of Nonlinear Optics. Wiley, N. Y. (1984).
- [2] F.J. Kahn, P. Pershan, J. Remeika. Phys Rev. **186**, 891 (1969).
- [3] J. Ferre, G.A. Gehring. Rep. Prog. Phys. **47**, 513 (1984).
- [4] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov. Modern magneto-optics and magneto-optical materials. CRC Press, Taylor & Francis Group (1997).
- [5] K. Postava, D. Hrabovsky, J. Pištora, A.R. Fert, S. Višovsky, T. Yamaguchi. J. Appl. Phys. **91**, 7293 (2002).
- [6] Nonlinear Optics in Metals. Ed. K.H. Bennemann. Clarendon Press, Oxford (1998).
- [7] V.N. Gridnev, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, A. Kirilyuk, Th. Rasing. Phys. Rev. B **63**, 184407 (2001).
- [8] O.A. Aktsipetrov, T.V. Murzina, E.M. Kim, R.V. Kapra, A.A. Fedyanin. J. Opt. Soc. Am. B **22**, 138 (2005).
- [9] M. Fiebig, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev. J. Opt. Soc. Am. B **22**, 96 (2005).
- [10] J. Nordlander, G. De Luca, N. Strkalj, M. Fiebig, M. Trassin. Appl. Sci. **8**, 570 (2018).
- [11] M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn, St. Leute, Th. Lottermoser, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev. Phys. Rev. Lett. **84**, 5620 (2000).
- [12] S.-W. Cheong, M. Fiebig, W. Wu, L. Chapon, V. Kiryukhin. NPJ Quant. Mater. **5**, 3 (2020).
- [13] R. Carriles, D.N. Schafer, K.E. Sheetz, J.J. Field, R. Cisek, V. Barzda, A.W. Sylvester, J.A. Squier. Rev. Sci. Instr. **80**, 081101 (2009).
- [14] Д.Р. Яковлев, В.В. Павлов, А.В. Родина, Р.В. Писарев, J. Mund, W. Warkentin, M. Bayer. ФТТ **60**, 1463 (2018).
- [15] J. Frenkel. Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
- [16] G.H. Wannier. Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
- [17] N.F. Mott. Trans. Farad. Soc. **34**, 500 (1938).
- [18] Е.Ф. Гросс, Н.А. Каррыев. ДАН СССР **84**, 261, 471 (1952).
- [19] A.-M. Janner, R. Eder, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. B **52**, 17158 (1995).
- [20] M.Y. Shen, S. Koyama, M. Saito, T. Goto. Phys. Rev. B **53**, 13477 (1996).
- [21] J. Mund, D. Fröhlich, D.R. Yakovlev, M. Bayer. Phys. Rev. B **98**, 085203 (2018).
- [22] Y. Li, Y. Rao, K.F. Mak, Y. You, S. Wang, C.R. Dean, T.F. Heinz. Nano Lett. **13**, 3329 (2013).
- [23] G. Wang, X. Marie, I. Gerber, T. Amand, D. Lagarde, L. Bouet, M. Vidal, A. Balocchi, B. Urbaszek. Phys. Rev. Lett. **114**, 097403 (2015).
- [24] Z. Sun, Y. Yi, T. Song, G. Clark, B. Huang, Y. Shan, S. Wu, D. Huang, C. Gao, Z. Chen, M. McGuire, T. Cao, D. Xiao, W.-T. Liu, W. Yao, X. Xu, S. Wu. Nature **572**, 497 (2019).

- [25] V.V. Pavlov, A.M. Kalashnikova, R.V. Pisarev, I. Sanger, D.R. Yakovlev, M. Bayer. Phys. Rev. Lett. **94**, 157404 (2005).
- [26] I. Sanger, D.R. Yakovlev, B. Kaminski, R.V. Pisarev, V.V. Pavlov, M. Bayer. Phys. Rev. B **74**, 165208 (2006).
- [27] 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).
- [28] A. Farenbruch, J. Mund, D. Frohlich, D.R. Yakovlev, M. Bayer, M.A. Semina, M.M. Glazov. Phys. Rev. B **101**, 115201 (2020).
- [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] 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).
- [31] 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).
- [32] S. Liu, M.B. Sinclair, S. Saravi, G.A. Keeler, Y. Yang, J. Reno, G.M. Peake, F. Setzpfandt, I. Staude, T. Pertsch, I. Brener. Nano Lett. **16**, 5426 (2016).
- [33] L. Chang, A. Boes, X. Guo, D.T. Spencer, M.J. Kennedy, J.D. Peters, N. Volet, J. Chiles, A. Kowligy, N. Nader, D.D. Hickstein, E.J. Stanton, S.A. Diddams, S.B. Papp, J.E. Bowers. Laser Photon. Rev. **12**, 1800149 (2018).
- [34] L. Xu, G. Saerens, M. Timofeeva, D.A. Smirnova, I. Volkovskaya, M. Lysevych, R. Camacho-Morales, M. Cai, K.Z. Kamali, L. Huang, F. Karouta, H.H. Tan, C. Jagadish, A.E. Miroshnichenko, R. Grange, D.N. Neshev, M. Rahmani. ACS Nano **14**, 1379 (2020).
- [35] R.R. Birss. Symmetry and Magnetism. North-Holland, Amsterdam (1966).
- [36] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Наука, М. (1989). Т. 3.
- [37] 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, M. Bayer. Phys. Rev. B **98**, 075204 (2018).
- [38] E. Bringuier, A. Bourdon, N. Piccioli, A. Chevy. Phys. Rev. B **49**, 16971 (1994).
- [39] T. Skauli, P.S. Kuo, K.L. Vodopyanov, T.J. Pinguet, O. Levi, L.A. Eyres, J.S. Harris, M.M. Fejer, B. Gerard, L. Becouarn, E. Lallier. J. Appl. Phys. **94**, 6447 (2003).
- [40] T. Godde, M.M. Glazov, I.A. Akimov, D.R. Yakovlev, H. Mariette, M. Bayer. Phys. Rev. B **88**, 155203 (2013).
- [41] R.W. Boyd. Nonlinear Optics. Academic/Elsevier, Burlington (2008).
- [42] C. Klingshirn. Phys. Status Solidi B **244**, 3027 (2007).
- [43] . zgr, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dođan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
- [44] 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).
- [45] M. Cobet, Ch. Cobet, M.R. Wagner, N. Esser, Ch. Thomsen, A. Hoffmann. Appl. Phys. Lett. **96**, 031904 (2010).
- [46] И.Е. Дзялошинский. ЖЭТФ **37**, 881 (1959) [Sov. Phys. JETP **10**, 628 (1960)].
- [47] Д.Н. Астров. ЖЭТФ **38**, 984 (1960) [Sov. Phys. JETP **11**, 708 (1960)].
- [48] T. Kosub, M. Kopte, R. Hühne, P. Appel, B. Shields, P. Maletinsky, R. Hübner, M.O. Liedke, J. Fassbender, O.G. Schmidt, D. Makarov. Nature Commun. **8**, 13985 (2017).
- [49] R.M. Macfarlane, J.W. Allen. Phys. Rev. B **4**, 3054 (1971).
- [50] M. Fiebig, D. Fröhlich, B.B. Krichevstov, R.V. Pisarev. Phys. Rev. Lett. **73**, 2127 (1994).
- [51] J.P. Van der Ziel. Phys. Rev. **161**, 483 (1967).

Редактор Е.Ю. Флегонтова