

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Экситоны и трионы в двумерных полупроводниках на основе дихалькогенидов переходных металлов

М.В. Дурнев, М.М. Глазов

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований экситонных эффектов в мономолекулярных слоях дихалькогенидов переходных металлов. В этих двумерных полупроводниках прямая запрещённая зона шириной порядка 2 эВ реализуется на границах зоны Бриллюэна, а энергия связи нейтральных и заряженных экситонов составляет сотни и десятки миллиэлектронвольт соответственно. Таким образом, оптические свойства монослоёв дихалькогенидов переходных металлов контролируются электронно-дырочными кулоновскими комплексами. Обсуждаются детали зонной структуры, необходимые для понимания экситонных эффектов в этих материалах, строение и тонкая структура экситонов и трионов, особенности спиновой и долинной динамики кулоновских комплексов, а также проявления нейтральных и заряженных экситонов в линейных и нелинейных оптических эффектах.

Ключевые слова: монослои дихалькогенидов переходных металлов, кулоновское взаимодействие, обменное взаимодействие, экситон, трион, спиновая динамика, долинная динамика, оптическая ориентация, двухфотонное поглощение, генерация второй гармоники, эффект Зеемана

PACS numbers: 71.35.-y, 73.20.Mf, 78.67.-n

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.07.038172>

Содержание

1. Введение (913).
2. Электронные свойства (914).
 - 2.1. Структура зон. Симметрийный анализ.
 - 2.2. Обзор атомистических методов.
 - 2.3. Метод эффективного гамильтонiana.
3. Кулоновские комплексы: экситоны и трионы (918).
 - 3.1. Кулоновское взаимодействие в тонких плёнках.
 - 3.2. Энергия связи экситона. "Ридберговская" серия.
 - 3.3. Тонкая структура экситонных уровней.
 - 3.4. Смешивание экситонных состояний разной чётности.
 - 3.5. Заряженные экситоны (трионы).
4. Магнитооптические эффекты и спиновая динамика экситонов (928).
 - 4.1. Эффект Зеемана.
 - 4.2. Спиновая и долинная динамика экситонов.
5. Экситоны в нелинейных оптических эффектах (930).
 - 5.1. Двухфотонное поглощение.
 - 5.2. Генерация второй гармоники.
6. Заключение (932).

Список литературы (932).

1. Введение

В последние годы многократно возрос интерес к двумерным полупроводниковым материалам, наиболее ярким

представителем которых оказался графен — монослой атомов углерода, упорядоченных в гексагональную решётку [1–6]. Прорывные исследования графена привели к возникновению интереса и к другим двумерным системам, включая монослои гексагонального нитрида бора, чёрного фосфора и монослои дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) [7, 8]. Помимо необычных физических свойств двумерных кристаллов в настоящее время активно обсуждаются перспективы создания нового класса наносистем — ван-дер-ваальсовых гетероструктур, в которых моноатомные или мономолекулярные слои различных материалов накладываются друг на друга в заданной последовательности [9].

Среди широкого круга двумерных полупроводников особое место заняли мономолекулярные слои ДПМ, описываемых формулой MX_2 , где M — переходный металл, а X — халькоген. Наиболее изученными представителями этого класса полупроводников являются системы на основе материалов VI группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева, где $M = \text{Mo}$ или W , а в качестве халькогена выступают S , Se или Te . В объёмной форме эти материалы исследовались в 1960-е и 1970-е годы [10–12], такие кристаллы демонстрируют полупроводниковые свойства с непрямой запрещённой зоной порядка 1 эВ. Ситуация качественным образом изменяется при переходе от объёмного материала к монослою. Оказывается, что многие двумерные дихалькогениды переходных металлов, в том числе наиболее яркие их представители: MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , — становятся прямозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны около 2 эВ [13, 14]. Это обстоятельство подстегнуло интерес исследователей к монослоям MX_2 [15, 16].

М.В. Дурнев, М.М. Глазов. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург,
Российская Федерация
E-mail: glazov@coherent.ioffe.ru

Статья поступила 4 июля 2017 г., после доработки 14 июля 2017 г.

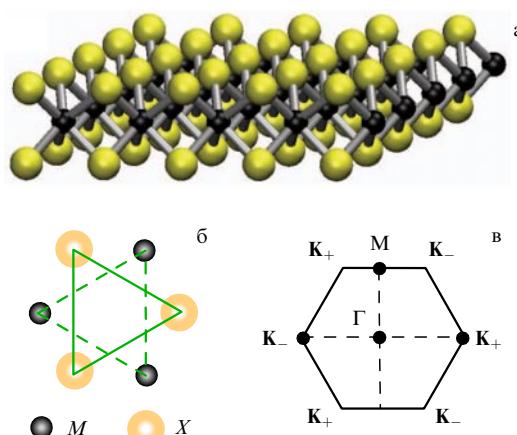


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Схематическое изображение кристаллической структуры монослоя MX_2 : (а) вид сбоку, (б) вид сверху, (в) зона Бриллюэна с обозначением высокосимметричных точек.

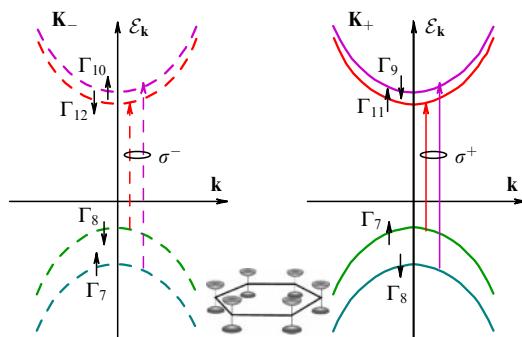


Рис. 2. Схематическое изображение энергетической дисперсии вблизи K -точек зоны Бриллюэна и правил отбора при освещении светом круговой поляризации для монослоёв на основе молибдена (MoS_2 или MoSe_2). В случае монослоёв WS_2 и WSe_2 спиновые подзоны зоны проводимости имеют другой порядок. На вставке схематически изображена зона Бриллюэна и параболическая дисперсия вблизи точек K_{\pm} .

Подобно графену, атомы в монослоях дихалькогенидов переходных металлов упорядочены в гексагональную решётку (рис. 1а, б). Зона Бриллюэна монослоёв MX_2 шестиугольная, причём, как и в графене, наиболее интересные на данный момент оптические и транспортные эффекты разворачиваются вблизи точек K_{\pm} в вершинах зоны Бриллюэна (рис. 1в). В отличие от графена, где в этих точках валентная зона и зона проводимости смыкаются, в ДПМ в точках K_{\pm} открывается щель и реализуется прямая запрещённая зона. Другим немаловажным отличием от графена является исключительная сила спин-орбитального взаимодействия в MX_2 , обусловленная значительным атомным весом переходных металлов. Это обстоятельство приводит к снятию спинового вырождения состояний валентной зоны и зоны проводимости в монослоях ДПМ точках K_{\pm} зоны Бриллюэна (рис. 2), причём спиновое расщепление валентной зоны составляет сотни миллизэлектронвольт, а зоны проводимости — от единиц до десятков миллизэлектронвольт [17–20]. Знаки спинового расщепления в долинах K_+ и K_- противоположные, поэтому основное состояние электрона и дырки в каждой из долин обладает определённым спином, направление которого жёстко привязано к долине энергетического спектра. Конкуренция спиновых и

долинных степеней свободы в электронных свойствах может приводить к необычным транспортным эффектам, например, к разделению электронных состояний в различных долинах под действием электрического поля — долинному эффекту Холла [21].

Мономолекулярные слои MX_2 демонстрируют также необычные оптические свойства. Во-первых, в долинах K_+ и K_- при нормальном падении излучения на монослой межзонные оптические переходы возбуждаются фотонами различной киральности: σ^+ в долине K_+ и σ^- в долине K_- [22–26], что открывает перспективы управления долинными степенями свободы поляризованным светом в этих материалах. Более того, оптические свойства монослоёв дихалькогенидов переходных металлов определяются в значительной степени нейтральными и заряженными экситонами — электронно-дырочными комплексами, связанными кулоновским взаимодействием. Энергия связи нейтрального экситона в монослое MX_2 составляет сотни мэВ, а заряженного экситона — триона, трёхчастичного комплекса из двух электронов и одной дырки или двух дырок и одного электрона, — десятки мэВ [27–32]. Кулоновские комплексы стабильны вплоть до комнатной температуры и обладают значительными силами осциллятора, а исследование тонкой структуры их энергетического спектра, проявлений в линейных и нелинейных оптических эффектах является одним из наиболее актуальных на сегодняшний день направлений исследований в физике двумерных материалов.

Целью данного обзора является описание современного состояния исследования электронных и экситонных эффектов в монослоёв дихалькогенидов переходных металлов. Описаны основные модели зонной структуры монослоёв MX_2 (раздел 2), в разделе 3 обсуждается строение экситона и триона, а также тонкая структура экситонных уровней. Разделы 4 и 5 посвящены проявлениям экситонов в спиновых, долинных, магнитооптических и нелинейных оптических эффектах.

2. Электронные свойства

Знание зонной структуры монослоёв MX_2 является ключом к пониманию многообразия экситонных эффектов, возникающих в двумерных полупроводниках. В этом разделе приведены минимальные необходимые сведения о симметрии электронных состояний в долинах K_+ и K_- зоны Бриллюэна, которые наиболее важны в рассматриваемых явлениях, дан краткий обзор атомистических методов и описан метод эффективного гамильтонiana ($\mathbf{k}\mathbf{p}$ -метод), позволяющий с небольшими вычислительными затратами, но с сохранением приемлемой точности описывать детали зонной структуры и учитывать взаимодействие носителей заряда друг с другом и с внешними полями. Подробный анализ зонной структуры монослоёв ДПМ приведён в обзоре [17], а также в ряде оригинальных работ, ссылки на которые даны по ходу изложения материала.

2.1. Структура зон. Симметрийный анализ

Симметрия одного мономолекулярного слоя полупроводника из семейства дихалькогенидов переходных металлов (см. рис. 1) описывается точечной группой D_{3h} без центра инверсии. Данная группа содержит следующие элементы симметрии: горизонтальную плоскость отражения σ_h , проходящую через атомы металла, ось

вращения третьего порядка C_3 , перпендикулярную монослою и проходящую через центр шестиугольника, зеркально-поворотную ось S_3 , три оси вращения второго порядка C_2 , лежащие в плоскости σ_h , и три плоскости отражения σ_v , содержащие оси C_2 . Элементарная ячейка двумерного кристалла состоит из одного атома металла и двух атомов халькогена, расположенных в плоскостях сверху и снизу от атома металла (рис. 1а).

Зона Бриллюэна монослоя MX_2 имеет форму правильного шестиугольника, её высокосимметричные точки Γ , M и K_{\pm} обозначены на рис. 1в. Прямая энергетическая щель реализуется в неэквивалентных долинах K_{\pm} на краях зоны Бриллюэна, которые связаны операцией инверсии времени. Симметрия одной долины ниже, чем симметрия монослоя в целом: группа волнового вектора в точках $K_{\pm} = C_{3h}$. Расчёты методами из первых принципов показывают, что зона проводимости в K -точках сформирована в основном из орбиталей атомов металла, обладающих симметрией d_{z^2} , в то время как валентная зона — в основном из $d_{(x \pm iy)^2}$ -орбиталей [20, 33], где x и y — декартовы координаты в плоскости слоя, ось z совпадает с нормалью к слою, и используются стандартные в атомной физике обозначения атомных орбиталей: s (угловой момент 0), p (угловой момент 1), d (угловой момент 2) и т.д.

Симметрия электронных состояний в группе волнового вектора C_{3h} определяется как преобразование соответствующих атомных орбиталей, так и фазовым множителем $\exp(iK_{\pm}\mathbf{R}_j)$, где \mathbf{R}_j описывает положения атомов в решётке. В результате блоховские функции валентной зоны в K_{\pm} -точках, периодические части которых составлены соответственно из $d_{(x+iy)^2}$ - и $d_{(x-iy)^2}$ -орбиталей, являются инвариантами, преобразующимися по представлению группы C_{3h} , обозначаемому A' [18] или Γ_1 [34]. Состояния зоны проводимости преобразуются в долинах K_+ и K_- по представлениям $E'_1(\Gamma_2)$ как функция $x + iy$ и $E'_2(\Gamma_3)$ как функция $x - iy$ соответственно. Из приведённого симметрийного анализа следует, что в случае нормального падения излучения оптические переходы из валентной зоны в зону проводимости идут под действием циркулярно поляризованного света, причём переходы в долинах K_+ и K_- активны в круговых поляризациях σ^+ и σ^- соответственно [22–26].

Для анализа широкого круга физических явлений в монослоях MX_2 используются расширенные модели зонной структуры, учитывающие, помимо наиболее низкой по энергии зоны проводимости и наиболее высокой валентной зоны, ряд "далёких" зон (см. схему зон на рис. 3). Представления, по которым преобразуются электронные состояния в более высоких по энергии зонах проводимости ($c + 1$, $c + 2$) и в более низких по энергии валентных зонах ($v - 1$, $v - 2$, $v - 3$), приведены в табл. 1. Отметим, что состояния в зонах c , v , $c + 2$ и $v - 3$ чётны относительно преобразования отражения в плоскости σ_h , в то время как состояния в зонах $c + 1$, $v - 1$ и $v - 2$ нечётны относительно этой операции. Соответствующие представления в табл. 1 отличаются количеством штрихов в верхнем индексе (один для чётных и два для нечётных состояний).

С учётом спина электрона состояния валентной зоны преобразуются по спинорным представлениям Γ_7 (спин вверх, $s_z = +1/2$, где s_z — проекция спина на нормаль к монослою) и Γ_8 (спин вниз, $s_z = -1/2$) в каждой долине (см. рис. 2). Состояния зоны проводимости в долине K_+

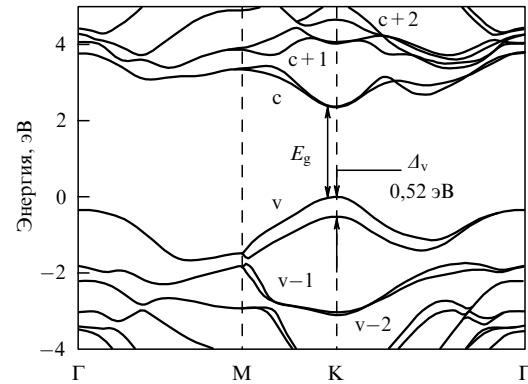


Рис. 3. Расчёт зонной структуры монослоя WSe_2 , выполненный методом теории функционала плотности с последующей обработкой в рамках GW-приближения. Стрелками обозначены энергетическая щель E_g между зонами c и v и спин-орбитальное расщепление Δ_v валентной зоны. (Из работы [40].)

Таблица 1. Обозначения электронных зон в монослоях ДПМ и неприводимые представления (без учёта спина) группы C_{3h} , по которым преобразуются соответствующие орбитальные состояния в долинах K_+ и K_-

Представление		
K_+	K_-	Зона
E'_2	E'_1	$c + 2$
A''	A''	$c + 1$
E'_1	E'_2	c
A'	A'	v
E''_2	E''_1	$v - 1$
E''_1	E''_2	$v - 2$
E'_2	E'_1	$v - 3$

преобразуются по представлениям Γ_{11} (спин вверх) и Γ_9 (спин вниз), а состояния в долине K_- — по Γ_{10} (спин вверх) и Γ_{12} (спин вниз). Поскольку электронные состояния с различными проекциями спина на ось z преобразуются по разным представлениям, соответствующие спиновые подуровни в точках K_{\pm} расщеплены даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Симметрия по отношению к инверсии времени приводит к тому, что эти расщепления имеют противоположный знак в точках K_+ и K_- (см. рис. 2). Величина спиновых расщеплений составляет ~ 100 мэВ для валентной зоны и увеличивается с атомным номером составляющих элементов [35]. Спиновые подзоны зоны проводимости расщеплены на величину $\sim 1 - 10$ мэВ, при этом их порядок отличается для монослоёв на основе молибдена (MoS_2 , $MoSe_2$) и на основе вольфрама (WS_2 , WSe_2) [19]. Подчеркнём, что оптические переходы в электрическом дипольном приближении при распространении света по нормали к монослою идут с сохранением спина и определяются только орбитальной составляющей блоховских функций, поэтому правила отбора с учётом спина не меняются: переходы в K_{\pm} -долинах активны в σ^{\pm} -поляризациях. Детальный анализ оптических переходов в различных поляризациях приведён в разделе 3.3.

2.2. Обзор атомистических методов

Электронная структура кристаллических полупроводников обычно рассчитывается методами "из первых принципов" (*ab initio*), например, методом теории функци-

нала плотности (Density Functional Theory — DFT), которые позволяют, используя минимальное количество входных параметров, получить дисперсию энергетических зон и орбитальный состав электронных состояний во всей зоне Бриллюэна. Метод теории функционала плотности широко применяется для расчёта зонной структуры как объёмных кристаллов дихалькогенидов переходных металлов, так и монослоёв на их основе, однако его вычислительная трудоёмкость и сложность учёта внешних воздействий (таких, как магнитное поле) ограничивают его применение для расчёта физических эффектов.

В то же время существует другой класс методов, называемых эмпирическими. В рамках подходов этого класса электронные состояния описываются эффективным многозонным гамильтонианом, параметры которого устанавливаются эмпирически, т.е. путём сравнения наблюдаемых величин, полученных в результате диагонализации гамильтониана, с результатами расчётов *ab initio* и данными экспериментов. В качестве сравниваемых величин могут использоваться рассчитанные дисперсии зон и орбитальный состав волновых функций, а также известные из эксперимента значения эффективных масс и g-факторов носителей заряда в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна. Наиболее распространёнными эмпирическими методами являются эмпирическая модель сильной связи (Tight Binding — TB) и **k**p-метод теории возмущений.

Расчёты энергетической дисперсии зон методом функционала плотности с последующей обработкой в рамках GW-приближения для более корректного учёта межэлектронного взаимодействия были выполнены в работах [33, 36–40], см. также обзорную работу [41]. Результат такого расчёта для монослоя WSe₂ приведён на рис. 3. Расчёт выполнен с учётом спин-орбитального взаимодействия. Порядок зон отвечает обозначениям табл. 1 (прямая энергетическая щель $E_g \approx 2,5$ эВ открывается в точках **K** зоны Бриллюэна между зонами *s* и *v*).

Перейдём теперь к обзору эмпирических методов сильной связи, широко применяемых для описания электронных свойств монослоёв MX₂. Минимальная модель сильной связи, учитывающая три орбитали d-типа (d_{z^2} , $d_{(x+iy)^2}$ и $d_{(x-iy)^2}$) атомов металла, была развита в работе [20]. Такая трёхзонная модель позволяет получить дисперсию зон *s* и *v* вблизи **K**-точек и орбитальный состав соответствующих волновых функций, близкие к результатам расчёта методом теории функционала плотности.

Для того чтобы описать электронные состояния во всей зоне Бриллюэна в зонах *s* и *v*, а также других, более далёких, зонах проводимости и валентных зонах, используются 11-зонные модели сильной связи, которые включают пять d-орбиталей атома металла и шесть p-орбиталей атомов халькогена [39, 42–44]. Эффективный гамильтониан этих моделей записывается в базисе

$$\phi_j = \left\{ d_{z^2}, d_{(x+iy)^2}, d_{(x-iy)^2}, p_x^S, p_y^S, p_z^A, d_{xz}, d_{yz}, p_x^A, p_y^A, p_z^S \right\}, \quad (1)$$

где d_z обозначает орбиталь d-симметрии на атоме металла, $p_\beta^S = (p_{\beta,t} + p_{\beta,b})/\sqrt{2}$, $p_\beta^A = (p_{\beta,t} - p_{\beta,b})/\sqrt{2}$ — симметричные и антисимметричные комбинации p-орбиталей верхнего (t) и нижнего (b) атомов халькогена в элементарной ячейке кристалла.

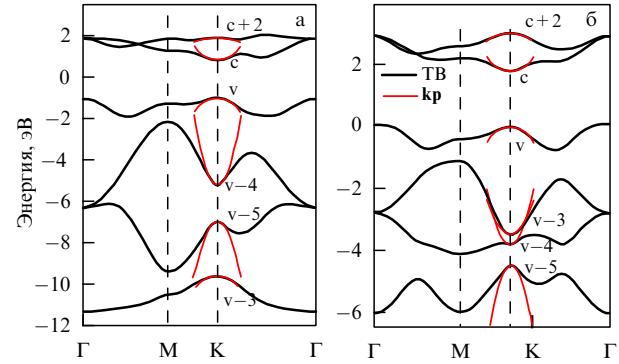


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Электронный спектр MoS₂, рассчитанный в рамках модели сильной связи, изложенной в работах [44] (а) и [39] (б). Приведены только зоны, отвечающие состояниям, чётным относительно отражения $z \rightarrow -z$. Спин-орбитальное расщепление в расчётах не учитывалось. Красные (тонкие) линии изображают квадратичные дисперсии в **K**-точке с эффективными массами, рассчитанными в рамках **k**p-метода по формулам, аналогичным (8). TB — метод сильной связи (Tight Binding). (Рисунок из работы [45].)

Свободно подвешенный монослой симметричен относительно зеркального отражения $z \rightarrow -z$, поэтому эффективный гамильтониан многозонной модели $\mathcal{H}(\mathbf{q})$ для электрона с волновым вектором \mathbf{q} в базисе (1) разбивается на два независимых блока и имеет вид

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_E & 0 \\ 0 & \mathcal{H}_O \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь \mathcal{H}_E — блок размером 6×6 , который действует на орбитали, чётные по отношению к операции $z \rightarrow -z$ (первые шесть орбиталей базиса (1)), а \mathcal{H}_O — блок размером 5×5 , действующий на нечётные орбитали. Конкретный вид матриц \mathcal{H}_E и \mathcal{H}_O зависит от деталей модели [39, 42–44]. Как было упомянуто ранее, блоховские функции дна зоны проводимости (*c*) и вершины валентной зоны (*v*) — чётные по отношению к отражению $z \rightarrow -z$, и, следовательно, эти зоны (а также зоны *s* + 2 и *v* – 3) описываются блоком \mathcal{H}_E . Зоны *s* + 1, *v* – 1 и *v* – 2 (см. табл. 1) входят в состав блока \mathcal{H}_O . Важно отметить, что магнитное поле, направленное по нормали к монослою, не нарушает чётности волновых функций, поэтому при расчёте эффекта Зеемана в зонах *s* и *v* можно ограничиться только эффективным гамильтонианом \mathcal{H}_E (см. далее раздел 4.1). Дисперсии чётных зон, полученные в рамках модели сильной связи, изложенной в работах [44] и [39], приведены на рис. 4. В рамках такого подхода эффекты, связанные с наличием подложки или электрического поля, приложенного по нормали к монослою MX₂, можно учесть по теории возмущений, смешивая блоки \mathcal{H}_E и \mathcal{H}_O .

2.3. Метод эффективного гамильтониана

Электронные состояния в **K**-долинах могут быть также описаны в рамках эффективного **k**p-гамильтониана. Простейшая двухзонная **k**p-модель содержит состояния зон *v* и *s*, которые без учёта спина в точках **K**_± преобразуются как скаляр и как функции $x \pm iy$ соответственно. Эффективный **k**p-гамильтониан $\mathcal{H}_{2,\pm}$, описывающий состояния вблизи точек **K**_±, может быть построен методом инвариантов и в линейном приближении по волновому вектору \mathbf{k} , отсчитанному от соответствую-

щей точки \mathbf{K}_\pm , записывается в виде

$$\mathcal{H}_{2,+} = \begin{pmatrix} E_g & \gamma_3 k_- \\ \gamma_3 k_+ & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{H}_{2,-} = \begin{pmatrix} E_g & -\gamma_3 k_+ \\ -\gamma_3 k_- & 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Здесь энергия отсчитывается от потолка валентной зоны, E_g — ширина запрещённой зоны, $k_\pm = k_x \pm ik_y$, $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ — двумерный волновой вектор электрона, отсчитанный от точек \mathbf{K}_\pm , и γ_3 — параметр, пропорциональный межзонному матричному элементу оператора импульса. Отметим, что здесь и далее параметр γ_3 считается вещественным, этого можно достичь выбором фаз функций Блоха. С учётом спина электрона эффективный гамильтониан, аналогичный (3), описывает две независимые пары состояний: пары (Γ_7, Γ_{11}) и (Γ_8, Γ_9) в долине \mathbf{K}_+ и пары (Γ_7, Γ_{10}) и (Γ_8, Γ_{12}) в долине \mathbf{K}_- , а величина E_g в таком подходе зависит от знака компоненты спина s_z и равна энергетическому зазору между соответствующими уровнями при $\mathbf{k} = 0$. Диагонализация гамильтониана (3) даёт симметричные дисперсии зоны проводимости и валентной зоны с эффективными массами $m_c = -m_v = m^*$, где

$$\frac{1}{m^*} = \frac{2\gamma_3^2}{\hbar^2 E_g}. \quad (4)$$

Расчёты методом теории функционала плотности дают значения $m^* \approx 0,5m_0$ и $E_g \approx 2,5$ эВ для большинства исследуемых на данный момент монослоёв MX_2 , эти данные позволяют сделать грубую оценку для межзонного параметра $\gamma_3 \approx 4$ эВ Å. Величина γ_3 в единицах скорости соответствует $\gamma_3/\hbar \approx c/500$, где c — скорость света, и в энергетических единицах $2m_0\gamma_3^2/\hbar^2 \approx 5$ эВ. Значения межзонного матричного элемента оператора скорости такого порядка характерны и для других полупроводников [2, 46].

Несмотря на то что двухзонная модель (3) достаточно для расчёта темпа оптических переходов и тонкой структуры радиационного экситонного дублета, она не учитывает нескольких важных особенностей изучаемых систем, в том числе асимметрию дисперсии электрона и дырки в \mathbf{K} -долинах и отсутствие центра пространственной инверсии в группе C_{3h} . Как будет показано далее в разделе 4.1, двухзонная модель также приводит к равным по величине g -факторам зоны проводимости и валентной зоны и соответственно к отсутствию расщеплений спиновых уровней экситона в магнитном поле, что противоречит экспериментальным данным. Указанные особенности можно учесть, включив в эффективный гамильтониан дополнительные зоны той же чётности, в частности, близлежащие зоны $c + 2$ и $v - 3$, см. табл. 1 и рис. 4. Эффективный гамильтониан полученной четырёхзонной модели может быть найден с помощью метода инвариантов и имеет в долине \mathbf{K}_+ вид [18]

$$\mathcal{H}_{4,+}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} E_{v-3} & \gamma_2 k_+ & \gamma_5 k_- & 0 \\ \gamma_2 k_- & E_v & \gamma_3 k_+ & \gamma_4 k_- \\ \gamma_5 k_+ & \gamma_3 k_- & E_c & \gamma_6 k_+ \\ 0 & \gamma_4 k_+ & \gamma_6 k_- & E_{c+2} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где γ_j ($j = 2 - 6$) — вещественные (благодаря выбору фаз блоховских функций) параметры, а E_n — энергия зоны с номером n при $\mathbf{k} = 0$. Соответствующий гамильтониан в \mathbf{K}_- -долине получается операцией $k_\pm \rightarrow -k_\mp$. Гамильтониан (5) учитывает тригональную симметрию кристал-

лической решётки и отсутствие центра пространственной инверсии. Чтобы проиллюстрировать это свойство, рассчитаем в \mathbf{kp} -методе эффективный матричный элемент, который смешивает зоны c и v и пропорционален второй степени волнового вектора. Во втором порядке теории возмущений получаем

$$V_{v,c}^{(\mathbf{K}_\pm)} = \mp \frac{1}{2} A \gamma_3 k_\mp^2 \propto k_\mp^2, \quad (6)$$

где введён параметр A согласно

$$A = \frac{1}{\gamma_3} \left(\frac{\gamma_4 \gamma_6}{E_{c+2} - E_c} + \frac{\gamma_4 \gamma_6}{E_{c+2} - E_v} - \frac{\gamma_5 \gamma_2}{E_v - E_{v-3}} - \frac{\gamma_5 \gamma_2}{E_c - E_{v-3}} \right). \quad (7)$$

Таким образом, смешивание зоны проводимости и валентной зоны осуществляется помимо линейных по волновому вектору членов k_\pm и квадратичными вкладами $\propto k_\mp^2$. Этот факт отражает отсутствие центра инверсии материала, а также тригональную симметрию \mathbf{K} -долин, потому что группа C_{3h} содержит ось третьего порядка, и функция $(k_x - ik_y)^2 \propto \exp(-i2\varphi)$, где φ — угол между \mathbf{k} и осью x , преобразуется в этой группе так же, как функция $k_x + ik_y \propto \exp(i\varphi)$.

Эффективные массы в зонах c и v выражаются через параметры гамильтониана (5) следующим образом [47]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_c} &= \frac{2}{\hbar^2} \left(\frac{\gamma_5^2}{E_c - E_{v-3}} + \frac{\gamma_3^2}{E_c - E_v} + \frac{\gamma_6^2}{E_c - E_{c+2}} \right), \\ \frac{1}{m_v} &= \frac{2}{\hbar^2} \left(\frac{\gamma_2^2}{E_v - E_{v-3}} + \frac{\gamma_3^2}{E_v - E_c} + \frac{\gamma_4^2}{E_v - E_{c+2}} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

так что $m_c \neq m_v$. Построенный гамильтониан позволяет рассчитать g -фактор экситона (см. раздел 4.1) и описать эффекты, связанные с нецентросимметричностью монослоя, в частности, генерацию второй оптической гармоники (см. раздел 5.2). Для ряда приложений симметрию кристаллической решётки можно также воспроизвести, если в разложении двухзонного \mathbf{kp} -гамильтониана по степеням волнового вектора сохранить квадратичные по \mathbf{k} недиагональные вклады (формула (6)) и кубические по \mathbf{k} диагональные вклады, связанные с учётом далёких зон по теории возмущений [17]. Подход, основанный на гамильтониане (5), обладает тем преимуществом, что в нём учитываются лишь линейные по \mathbf{k} межзонные матричные элементы.

Для успешного применения \mathbf{kp} -моделей необходимо знать параметризацию эффективного гамильтониана. В конкретных расчётах удобно использовать подход, реализованный в работе [45]. В рамках этого метода феноменологические параметры гамильтониана (5) можно однозначно определить, используя разложение эффективного гамильтониана модели сильной связи $\mathcal{H}_E(\mathbf{q})$ вблизи \mathbf{K} -точек ($\mathbf{k} = \mathbf{q} - \mathbf{K}_\pm$):

$$\mathcal{H}_{4,\pm}(\mathbf{k}) \approx \mathcal{H}_E(\mathbf{K}_\pm) + \sum_{x=x,y} \frac{\partial \mathcal{H}_E}{\partial q_x}(\mathbf{K}_\pm) k_x. \quad (9)$$

Здесь первое слагаемое разложения определяет диагональные энергии E_n , а второе — линейные по волновому вектору вклады, пропорциональные коэффициентам γ_j . Параметры модели сильной связи можно определить путём подгонки с её помощью расчётов энергетической дисперсии и орбитального состава волновых функций в

Таблица 2. Зонные параметры монослоёв ДПМ, найденные в [45] на основе расчётов методом теории функционала плотности (DFT+GW) и методом сильной связи. В скобках для MoS₂ приведены параметры из работы [17] (усреднённые значения для различных реализаций DFT+GW и, в случае эффективных масс, по двум спиновым подзонам)

	MoS ₂	MoSe ₂	WS ₂	WSe ₂
E_g , эВ	2,49 (2,84)	2,32	3,01	2,43
Δ_v , мэВ*	148	185	427	464
Δ_c , мэВ*	3	21	-32	-37
m_v/m_0	-0,56 (-0,58)	-0,57	-0,49	-0,58
m_c/m_0	0,37 (0,45)	0,52	0,40	0,46
g_v	5,59	5,83	5,96	4,08
g_c	1,77	3,21	2,11	0,24
$g_{X^0} = g_c - g_v$	-3,82	-2,62	-3,85	-3,84

* Из [17].

методе DFT во всей зоне Бриллюэна. Далее этот подход используется при анализе эффекта Зеемана в монослоях MX_2 , а основные параметры зонной структуры монослоёв MX_2 , полученные таким образом, приведены в табл. 2.

3. Кулоновские комплексы: экситоны и трионы

Экситонные состояния в кристаллах изучаются с 1930-х годов [48–51]. Особый интерес к экситонным эффектам возник в 1950-е годы после обнаружения Е.Ф. Гроссом и Н.А. Каррыевым водородоподобной серии экситонных состояний в закиси меди [52]. В результате масштабных экспериментальных и теоретических исследований было установлено, что многие оптические свойства полупроводниковых кристаллов обусловлены водородоподобными комплексами, состоящими из электрона и дырки, связанных кулоновским притяжением. В этом разделе обсуждается специфика экситонных состояний в монослоях дихалькогенидов переходных металлов, обусловленная как особенностями кулоновского взаимодействия в тонких плёнках, так и тонкой структурой электронных состояний (наличием двух долин и сильным спин-орбитальным взаимодействием).

3.1. Кулоновское взаимодействие в тонких плёнках

В отличие от широко распространённых структур с квантовыми ямами из полупроводников III–V и II–VI, структуры на основе монослоёв ДПМ характеризуются значительным контрастом диэлектрических свойств. Наиболее ярко это может проявляться для подвешенных монослоёв, окружённых воздухом или вакуумом, поскольку диэлектрическая проницаемость объёмных кристаллов MX_2 по различным оценкам составляет порядка 10 и в данном случае значительно превышает диэлектрическую проницаемость окружающей среды¹.

Потенциал электростатического поля, создаваемый точечным зарядом в тонкой плёнке, помещённой между двумя объёмными диэлектриками, был рассчитан в работах [53, 54]. В данных работах рассматривалась

плёнка конечной толщины d , изготовленная из материала с диэлектрической проницаемостью ϵ и окружённая средами с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 , причём использовался подход, основанный на применении макроскопических уравнений электродинамики. Этот подход не может быть непосредственно применён к мономолекулярным слоям ДПМ, поскольку подразумевает усреднение по объёму, содержащему много элементарных ячеек кристалла [55, 56]. Однако аналогичное выражение для эффективного потенциала можно получить, проанализировав двумерный предел, в котором толщиной плёнки пренебрегается, а диэлектрический отклик плёнки характеризуется двумерной восприимчивостью α_{2D} согласно выражению

$$\mathbf{P} = \delta(z)\alpha_{2D}\mathbf{E}_{\parallel}, \quad (10)$$

где \mathbf{P} — диэлектрическая поляризация, т.е. дипольный момент единицы объёма, \mathbf{E}_{\parallel} — двумерный вектор, составленный из компонент поля в плоскости слоя, а δ -функция Дирака отражает то обстоятельство, что весь дипольный момент наводится в двумерной плёнке, занимающей плоскость $z = 0$. Следуя работе [57], рассчитаем электростатический потенциал, наведённый точечным зарядом e , расположенным в плёнке в начале координат. Введём плотность заряда $n_{ext}(\mathbf{r}) = e\delta(\mathbf{r})$. Электростатический потенциал $\varphi(\mathbf{r})$, создаваемый зарядом во всём пространстве, удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (11)$$

где $n = n_{ext} + n_{ind}$ — сумма плотностей точечного заряда и заряда, наведённого в плёнке n_{ind} . Плотность наведённого заряда может быть выражена через вектор поляризации \mathbf{P} плёнки как $n_{ind} = -\text{div } \mathbf{P}$. В свою очередь вектор поляризации связан с компонентой электрического поля в плоскости плёнки $\mathbf{E}_{\parallel} = -\nabla_{\mathbf{p}}\varphi(\mathbf{p}, z = 0)$ в соответствии с (10). С учётом индуцированного в плёнке заряда,

$$n_{ind}(\mathbf{r}) = \delta(z)\alpha_{2D}\Delta_{\mathbf{p}}\varphi(\mathbf{p}, z = 0), \quad (12)$$

уравнение для потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ принимает вид

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi e\delta(\mathbf{r}) - 4\pi\alpha_{2D}\delta(z)\Delta_{\mathbf{p}}\varphi(\mathbf{p}, z = 0). \quad (13)$$

Это уравнение решается с помощью преобразования Фурье

$$\varphi(\mathbf{q}, k_z) = \int d\mathbf{z} \int d\mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}, z) \exp(-ik_z z - i\mathbf{q}\mathbf{p}), \quad (14)$$

где \mathbf{q} и k_z — компоненты волнового вектора в плоскости плёнки и вдоль оси z соответственно. Из решения уравнения (13) получаем фурье-компоненту $\varphi_{2D}(\mathbf{q}) = (2\pi)^{-1} \int dk_z \varphi(\mathbf{q}, k_z)$ двумерного потенциала в плоскости плёнки:

$$\varphi_{2D}(\mathbf{q}) = \frac{2\pi e}{|\mathbf{q}|(1 + 2\pi\alpha_{2D}|\mathbf{q}|)}. \quad (15)$$

Заметим, что полученный потенциал по форме совпадает с потенциалом точечного заряда в двумерной среде с эффективной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}(\mathbf{q}) = 1 + 2\pi\alpha_{2D}|\mathbf{q}|$, зависящей от волнового вектора.

¹ Отметим, что в объёмных кристаллах ДПМ тензор диэлектрической проницаемости имеет две независимые компоненты, ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} , описывающие экранировку поля, параллельного и перпендикулярного c -оси. Оценки в [27] для объёмного MoS₂ дают $\epsilon_{\parallel} = 6,3$ и $\epsilon_{\perp} = 13$.

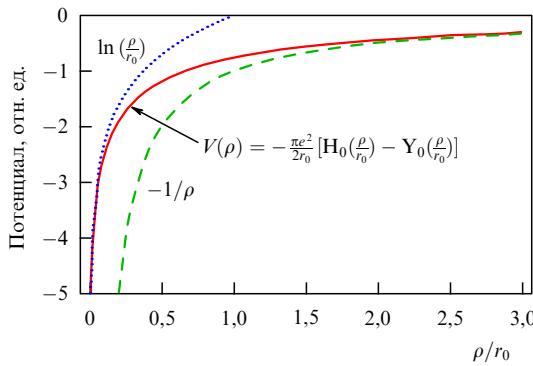


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Энергия взаимодействия двух точечных зарядов противоположных знаков, находящихся на тонкой плёнке на расстоянии ρ друг от друга: $V(\rho) = -e\varphi_{2D}(\rho)$. Штриховой и пунктирной линиями показаны асимптотики потенциала на больших и малых расстояниях.

Обратный переход в \mathbf{r} -пространство даёт

$$\varphi_{2D}(\mathbf{p}) = \varphi(\mathbf{p}, z = 0) = \frac{\pi e}{2r_0} \left[H_0\left(\frac{\rho}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{\rho}{r_0}\right) \right], \quad (16)$$

где H_0 и Y_0 — функции Струве и Неймана соответственно, и

$$r_0 = 2\pi\alpha_{2D}. \quad (17)$$

Формула (16) описывает потенциал экранированного двумерной плёнкой поля точечного заряда, при этом параметр r_0 имеет смысл длины экранирования (рис. 5). На пространственных масштабах, превышающих длину экранирования, $\rho/r_0 \gg 1$, имеем

$$\varphi_{2D}(\mathbf{p}) \approx \frac{e}{\rho}, \quad (18)$$

что совпадает с полем неэкранированного заряда. В противоположном случае, $\rho/r_0 \ll 1$, потенциал имеет логарифмическую асимптотику:

$$\varphi_{2D}(\mathbf{p}) \approx -\frac{e}{r_0} \left(\ln \frac{\rho}{2r_0} + C \right), \quad (19)$$

где C — постоянная Эйлера, что соответствует эффективной экранировке внешнего поля плёнкой.

В более общем случае, когда плёнка помещена между двумя диэлектриками с проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 , потенциал (16) модифицируется заменой r_0 на $r'_0 = 2r_0/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ в аргументах функций Струве и Неймана. Для плёнки конечной (макроскопической) толщины d с постоянной ϵ параметр α_{2D} даётся выражением

$$\alpha_{2D} = d \frac{\epsilon - 1}{4\pi}, \quad (20)$$

которое позволяет в пределе $\epsilon \gg 1$ перейти от формулы (16) к формуле (2) из работы [54] и формуле (8) из работы [53].

Расчёты α_{2D} для монослоёв различных дихалькогенидов переходных металлов, включая MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 и WSe_2 , проведены в работе [30]. Для этого с помощью методов "из первых принципов" были вычислены значения компоненты ϵ_{\perp} тензора диэлектрической проницаемости в направлении, перпендикулярном c -оси объёмной

структуре, составленной из периодически чередующихся монослоёв и промежутков шириной L , заполненных вакуумом. Используя полученные значения $\epsilon_{\perp}(L)$, параметр α_{2D} можно вычислить как предел:

$$\alpha_{2D} = \lim_{L \rightarrow +\infty} L \frac{\epsilon_{\perp}(L) - 1}{4\pi}. \quad (21)$$

Рассчитанные значения варьируются в пределах $\alpha_{2D} \approx 5-8 \text{ \AA}$ для различных материалов, соответствующие значения r_0 лежат в диапазоне $30-50 \text{ \AA}$. Грубая оценка для α_{2D} может быть сделана с использованием формулы (20), если в качестве ϵ использовать значение ϵ_{\perp} объёмного кристалла, а в качестве d — расстояние между атомными слоями в объёмном кристалле [30].

3.2. Энергия связи экситона. "Ридберговская" серия

Оптические свойства объёмных полупроводников и полупроводниковых наноструктур в значительной степени определяются наличием экситонных возбуждений, представляющих собой связанные состояния электрона и дырки, взаимодействующих по закону Кулона [58, 59]. Энергия связи экситона в распространённых объёмных полупроводниках (GaAs , CdTe , ZnO , Cu_2O) по порядку величины составляет единицы и десятки миллиэлектронвольт [58]. В низкоразмерных структурах энергия связи возрастает благодаря локализации электрона и дырки в одном или нескольких пространственных направлениях и, соответственно, увеличению кулоновского притяжения носителей заряда [60, 61]. В случае экситонов в свободно подвешенных кристаллических монослоях энергия связи может быть ещё больше за счёт отсутствия экранирования электрического поля в вакууме. Таким образом, энергия связи экситонов в двумерных полупроводниках может составлять уже сотни миллиэлектронвольт, что достаточно для исследования экситонных эффектов при комнатной температуре.

В данном разделе мы рассмотрим состояния двумерного экситона в мономолекулярных слоях дихалькогенидов переходных металлов. Нас будут интересовать экситоны, сформированные электроном и дыркой с волновыми векторами вблизи \mathbf{K}_{\pm} -точек зоны Бриллюэна. В методе плавных огибающих волновая функция покоящегося как целое экситона в первом приближении может быть записана в виде [61–63]

$$\Psi_X^{\pm}(\mathbf{p}_e, \mathbf{p}_h) = \psi(\mathbf{p}_e - \mathbf{p}_h) u_{c, \mathbf{k}_{\pm}}(\mathbf{p}_e) \tilde{u}_{v, \mathbf{k}_{\mp}}(\mathbf{p}_h), \quad (22)$$

где \mathbf{p}_e и \mathbf{p}_h — координаты электрона и дырки, $\psi(\mathbf{p})$ — плавная функция относительного движения электрона и дырки, $u_{c, \mathbf{k}_{\pm}}(\mathbf{p}_e)$ и $u_{v, \mathbf{k}_{\mp}}(\mathbf{p}_h)$ — блоховские функции зоны проводимости и валентной зоны в точках \mathbf{K}_{\pm} бриллюэновской зоны, знак тильда обозначает, что функция валентной зоны берётся в дырочном представлении. Здесь и далее для сокращения записи мы опускаем зависимость блоховских функций от координаты z по нормали к монослою. Отметим, что в формуле (22) двухчастичная блоховская функция $u_{c, \mathbf{k}_{+}}(\mathbf{p}_e) \tilde{u}_{v, \mathbf{k}_{-}}(\mathbf{p}_h)$ соответствует возбуждённому состоянию кристалла, в котором состояние зоны проводимости в долине \mathbf{K}_{+} занято, а состояние валентной зоны в этой же долине \mathbf{K}_{+} свободно. Дырка при этом ассоциируется с состоянием в долине \mathbf{K}_{-} , связанным с исходным операцией инверсии времени [64]. Спиновые индексы электрона и дырки мы

считаем включёнными в индексы s и v , нумерующие зоны.

В приближении эффективной массы уравнение для функции $\psi(\mathbf{p})$ имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{p}) + V(\rho)\psi(\mathbf{p}) = E\psi(\mathbf{p}), \quad (23)$$

где $\mu^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$ — приведённая масса электрона и дырки, $V(\rho) = -e\varphi_{2D}(\rho)$ — электростатическое взаимодействие электрона и дырки (16), учитывающее специфику экранирования материалом плёнки. Далее мы будем пользоваться масштабом длины $a_0 = \hbar^2\epsilon/\mu e^2$ и масштабом энергии $E_0 = \mu e^4/2\hbar^2\epsilon^2$, которые соответствуют боровскому радиусу и энергии связи трёхмерного экситона в материале с усреднённой диэлектрической проницаемостью окружения $\epsilon = (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2$. В этих единицах уравнение (23) принимает вид

$$-\Delta_{\xi}\psi(\xi) - \pi\eta [H_0(\eta\xi) - Y_0(\eta\xi)]\psi(\xi) = E\psi(\xi), \quad (24)$$

где безразмерный параметр $\eta = ea_0/r_0$ является единственным параметром задачи.

Из уравнения (24) следует, что в задаче можно выделить два предельных случая. В пределе слабого экранирования ($\eta \gg 1$) потенциал взаимодействия $V(\rho) \approx -e^2/\epsilon\rho$, и задача сводится к определению состояний двумерного экситона в кулоновском потенциале. В этом случае характерный размер волновой функции для основного состояния составляет a_0 и возрастает с главным квантальным числом n , а энергия экситона $E_n = -4E_0/(2n-1)^2$, $n \geq 1$. В противоположном пределе сильного экранирования ($\eta \ll 1$) спектр экситонных уровней имеет вид [54]

$$E_n = 2\eta E_0 \left(\frac{1}{2} \ln \eta - \frac{3}{2} \ln 2 + C + \gamma_n \right), \quad (25)$$

где числа γ_n являются собственными числами уравнения

$$-\Delta_{\zeta}\psi(\zeta) + \ln \zeta \psi(\zeta) = \gamma \psi(\zeta), \quad (26)$$

удовлетворяющего условиям ограниченности функции ψ при $|\zeta| \rightarrow 0$ и $\psi \rightarrow 0$ при $|\zeta| \rightarrow \infty$. Характерный размер экситонной волновой функции основного состояния в этом случае равен [54]

$$a = \frac{a_0}{\sqrt{2\eta}} = \sqrt{\frac{a_0 r_0}{2\epsilon}} = \sqrt{\frac{\hbar^2 r_0}{2\mu e^2}}, \quad (27)$$

он определяется только поляризуемостью двумерного кристалла (см. (17)) и не зависит от величины ϵ , т.е. диэлектрического окружения. Из уравнения (26) следует, что $\gamma_n \sim 1$, при этом $-\ln \eta \gg 1$ для $\eta \ll 1$, поэтому энергия E_n много больше, чем расстояние между соседними уровнями. Из формулы (25) следует, что в пределе $\eta \rightarrow 0$ энергия $E_n \rightarrow 0$.

Результат численного решения уравнения (24) в широком диапазоне значений параметра η приведён на рис. 6. На этом рисунке построены энергия состояния экситона $1s$ и относительное расщепление между $2s$ - и $2p$ -уровнями $(E_{2s} - E_{2p})/E_{2s}$ как функции η . Видно, что в пределе $\eta \gg 1$, когда потенциал $V(\rho)$ кулоновский, энергия $1s$ -экситона выходит на значение $-4E_0$, и состояния $2s$

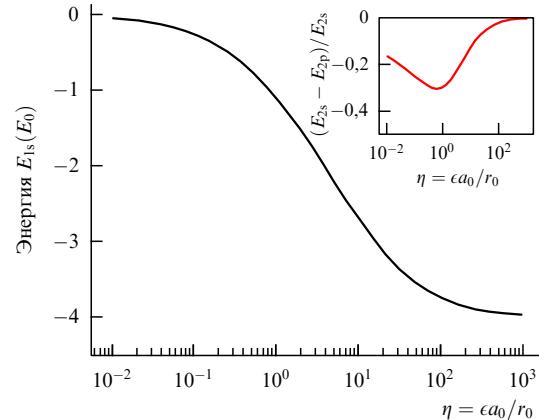


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Энергия основного состояния экситона и относительное расщепление между $2s$ - и $2p$ -состояниями (на вставке) как функции безразмерного параметра η .

и $2p$ вырождены по энергии. "Случайное" вырождение спектра по значению углового момента, однако, снимается для конечных η , когда потенциал взаимодействия отклоняется от кулоновского. Абсолютное значение энергии связи экситонных состояний при этом меньше по сравнению с двумерным кулоновским потенциалом, потому что электростатическое поле между электроном и дыркой преимущественно (при $\eta \lesssim 1$) экранировано двумерной плёнкой.

Расчёт энергии связи основного состояния экситона методом эффективной массы был проведён в работе [30] для различных монослоёв дихалькогенидов переходных металлов. В работе использовалась пробная волновая функция $\psi(\mathbf{p}) \sim \exp(-\rho/\tilde{a})$ с вариационным параметром \tilde{a} . Найденные значения энергии связи и радиуса экситона для свободно подвешенной в вакууме ($\epsilon = 1$) плёнки MoS₂ составляют $E_{1s} = 0,54$ эВ и $a = 10,4$ Å соответственно. В расчёте использовались значения $\mu = 0,25m_0$ и $r_0 \approx 41$ Å, так что $a_0 = 2,1$ Å и $\eta \approx 0,05$, что соответствует режиму сильной экранировки (см. рис. 6). Расчёт для других систем (MoSe₂, WS₂ и WSe₂) также предсказывает значения энергии связи порядка 0,5 эВ.

Экспериментальные исследования ридберговской серии в монослоях различных материалов выполнены в ряде работ, например, в [27–29]. В работе [27] был измерен спектр коэффициента отражения монослоёв WS₂ на подложке SiO₂/Si вблизи экситонных резонансов. Полученная из обработки экспериментальных данных серия энергетических уровней ns -экситонов E_{ns} для $n = 1–5$ приведена на рис. 7. Данная серия хорошо описывается численными решениями уравнения (23) с потенциалом (16) при $\mu_0 = 0,16m_0$ и $r_0 = 75$ Å. Соответствующая энергия связи $1s$ -экситона составляет $E_{1s} = 0,32$ эВ. Стоит отметить, что полученное в работе значение E_{1s} меньше, чем вычисленное в работе [30] для монослоя WS₂ в вакууме. Это может объясняться наличием в эксперименте подложки с $\epsilon > 1$, что приводит к дополнительному экранированию поля [27]. Для сравнения на рис. 7а приведена зависимость E_n для кулоновского потенциала. Видно, что для возбуждённых экситонных состояний, размер которых превышает длину экранирования ($n = 3–5$), поведение уровней хорошо описывается моделью кулоновского потенциала, в то время как энергия связи основного состояния существенно меньше, чем в

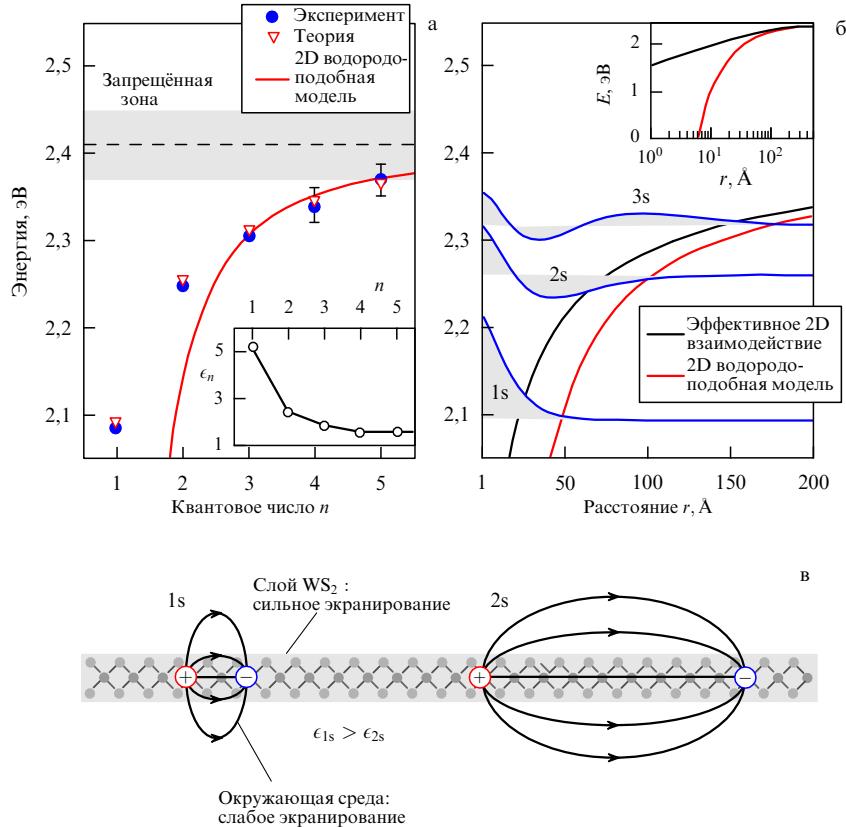


Рис. 7. (В цвете онлайн.) Энергия экситонных состояний в монослое WS₂. (а) Экспериментальные значения энергии, соответствующие положению особенностей в спектре отражения в области экситонных резонансов, и соответствующий расчёт, основанный на решении уравнения (23). Сплошной линией показан спектр экситонных состояний в модели кулоновского потенциала, на вставке приведены значения эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_n . (б) Экранированный плёнкой потенциал (16) и кулоновский потенциал $\sim 1/r$, на вставке — те же зависимости в полулогарифмическом масштабе. Также приведены графики волновых функций $\psi_n(r)$ для первых трёх s-состояний экситона. (в) Схематическое изображение 1s- и 2s-экситонов и линий поля в неоднородной диэлектрической среде. (Из работы [27].)

модели кулоновского потенциала. Для приближённого описания энергий неводородоподобной серии авторы работы [27] ввели эффективную диэлектрическую проницаемость образца ϵ_n , которая зависит от энергии состояния (см. вставку к рис. 7а и рис. 7в).

Влияние диэлектрических свойств окружающей среды на параметры двумерных экситонов экспериментально исследовалось, например, в работах [65–67]. В частности, в работе [66] был измерен диамагнитный сдвиг нижнего экситонного уровня в монослое WSe₂, помещённом между средами с различными диэлектрическими проницаемостями, и на основе этих измерений были получены зависимости энергии связи и характерного размера волновой функции экситона от параметра ϵ . Полученные результаты — уменьшение энергии связи и увеличение размера экситона с ростом ϵ — согласуются с предсказаниями рассмотренной модели.

Изложенный подход к описанию экситонных состояний в мономолекулярных кристаллических слоях, основанный на методе плавных огибающих, даёт качественное и количественное представление о поведении экситонных уровней, а результаты расчётов неплохо соглашаются с экспериментальными значениями энергии связи экситонов. С другой стороны, измеренные величины энергии связи и экситонного радиуса ($E_{1s} \sim 400$ мэВ, $a \sim 10$ Å) находятся на границах применимости метода плавных огибающих, который требует, чтобы волновая функция экситона охватывала большое число элементар-

ных ячеек кристалла. Расчёты экситонного спектра, учитывающие электронные состояния во всей зоне Бриллюэна, были выполнены с использованием атомистических методов, таких как метод теории функционала плотности [33, 36, 37] и метод сильной связи [68], в сочетании с уравнением Бете–Солпитера, учитывающим электростатическое взаимодействие между электроном и дыркой. В перечисленных работах получены значения энергии связи и пространственного размера экситона, согласующиеся с приближением эффективной массы. Модель, основанная на уравнении (23), также не учитывает особенностей электронной зонной структуры, связанных с непараболичностью электронного спектра и симметрией кристаллической решётки. Эти особенности, хотя и слабо влияющие на энергию связи экситона, определяют тонкую структуру экситонных состояний и могут быть учтены в атомистических методах и многозонной kp-модели.

3.3. Тонкая структура экситонных уровней

Правила отбора при оптических переходах с участием экситонов, а также тонкую структуру экситонных уровней и смешивание различных экситонных состояний удобно анализировать, пользуясь методами симметрийного анализа. В соответствии с этим установим правила преобразования полной волновой функции электронно-дырочной пары в кристалле (22) при преобразованиях группы D_{3h} , описывающей точечную симметрию моно-

слоя². Функция $\Psi_X(\rho_c, \rho_h)$ преобразуется по приводимому представлению

$$\mathcal{D}_X = \mathcal{D}_r \times \mathcal{D}_e \times \mathcal{D}_h, \quad (28)$$

равному произведению представлений, описывающих преобразования огибающей функции \mathcal{D}_r , а также блоховских функций электрона \mathcal{D}_e и дырки \mathcal{D}_h . В группе D_{3h} любая базисная функция координат $\rho = (x, y)$ в плоскости монослоя преобразуется либо по одномерному представлению $\mathcal{D}_r = \Gamma_1$ (инвариант), либо по двумерному представлению Γ_6 (компоненты вектора x, y) в обозначениях книги [34]. Таким образом, огибающая функция относительного движения $\psi(\rho)$ может иметь симметрию либо s-типа (Γ_1), либо p-типа (Γ_6). Остальные огибающие функции, отвечающие проекциям углового момента на нормаль к кристаллу $l_z > 1$, преобразуются по приводимым представлениям [69]. В этом разделе мы проанализируем тонкую структуру 1s-эксситонных состояний, которые характеризуются инвариантной огибающей $\psi(\rho)$. Тонкая структура спектра и смешивание эксситонов с огибающими разной симметрии проанализирована в разделе 3.4. Эффекты, связанные с распространением эксситона в плоскости монослоя, обсуждаются далее в этом разделе и в разделе 4.2.

В дальнейшем нас будут интересовать только эксситоны А-серии, сформированные с участием дырки в верхней спиновой подзоне валентной зоны (см. рис. 2). Отметим, что тонкая структура В-эксситонов, в которых дырка занимает нижнюю спиновую подзону, аналогична структуре А-эксситонов, а смешивание А- и В-эксситонов можно, как правило, пренебречь из-за существенного, ~ 100 мэВ, спинового расщепления валентной зоны. Блоховские функции потолка валентной зоны преобразуются по неприводимым спинорным представлениям Γ_7 (долина \mathbf{K}_+) и Γ_8 (долина \mathbf{K}_-) группы C_{3h} волнового вектора в \mathbf{K}_{\pm} -точках, которые соответствуют двумерному спинорному представлению Γ_7 группы D_{3h} . В отличие от валентной зоны, в зоне проводимости нужно учитывать два близлежащих по энергии крамерсовых дублета ($\uparrow\mathbf{K}_+, \downarrow\mathbf{K}_-$) и ($\downarrow\mathbf{K}_+, \uparrow\mathbf{K}_-$). Первый из этих дублетов, в котором спин электрона в зоне проводимости (нижние подзоны в материалах на основе Mo и верхние в материалах на основе W) совпадает со спином электрона в вершине валентной зоны в той же долине, отвечает представлениям Γ_{11} и Γ_{12} группы C_{3h} и преобразуется по представлению Γ_9 группы D_{3h} . Второй дублет, в котором спины электрона в валентной зоне и в зоне проводимости в той же долине противоположны, отвечает представлениям Γ_9 и Γ_{10} группы C_{3h} и преобразуется по представлению Γ_8 группы D_{3h} [70]. Эксситоны, сформированные с участием состояний зоны проводимости ($\uparrow\mathbf{K}_+, \downarrow\mathbf{K}_-$), преобразуются по приводимому представлению

$$\mathcal{D}_{X,\parallel} = \Gamma_1 \times \Gamma_7 \times \Gamma_9 = \Gamma_5 + \Gamma_6. \quad (29)$$

² Несмотря на то что эксситоны состоят из электронов и дырок в точках \mathbf{K}_{\pm} на границе зоны Бриллюэна, волновой вектор центра масс эксситонов, возбуждаемых в оптических экспериментах, мал по сравнению с постоянной решетки. Это позволяет рассматривать эксситоны только с волновыми векторами центра масс вблизи центра зоны Бриллюэна и, соответственно, для анализа их тонкой структуры использовать симметрию монослоя, а не индивидуальной долины.

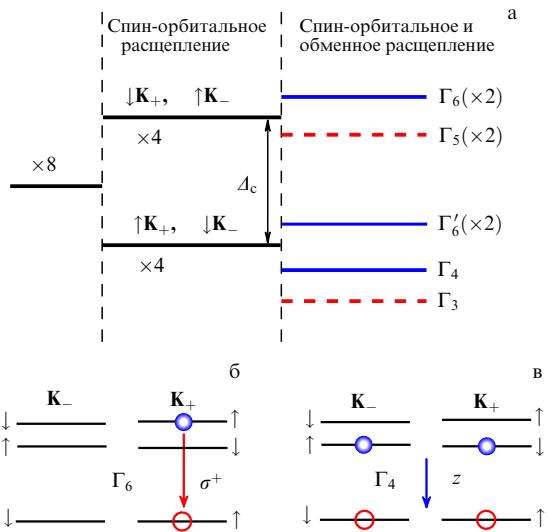


Рис. 8. (В цвете онлайн.) Схематическое изображение тонкой структуры спектра 1s-эксситонов и соответствующих оптических переходов в монослое MX_2 . (а) Восьмикратно вырожденный уровень расщепляется на подуровни, соответствующие различным представлениям группы D_{3h} . Оптически активные состояния показаны сплошными линиями. (б) Излучение циркулярно поляризованного фотона (в плоскости монослоя) при рекомбинации эксситона Γ_6 . Аналогичный переход в σ^+ -поляризации происходит с участием электрона в долине \mathbf{K}_- . (в) Излучение z-поляризованного фотона при рекомбинации эксситона Γ_4 , который является симметричной линейной комбинацией прямых эксситонов с электронами ($\downarrow\mathbf{K}_+, \uparrow\mathbf{K}_-$). Ортогональная ему линейная комбинация (представление Γ_3) оптически неактивна. На рисунках б, в незаполненные кружки обозначают незанятые состояния валентной зоны.

Отсюда видно, что квадруплет эксситонных состояний, сформированных из блоховских функций вершины валентной зоны и нижних (верхних) подзон зоны проводимости в MoX_2 (WX_2), расщепляется на два дублета, один из которых оптически активен для поляризации света в плоскости монослоя (Γ_6), а другой неактивен в электро-дипольном приближении (Γ_5). Оптически активные эксситоны Γ_6 являются прямыми в импульсном пространстве в том смысле, что электрон в зоне проводимости и незаполненное место в валентной зоне находятся в одной долине, в то время как эксситоны Γ_5 — непрямые (рис. 8).

Четвёрка эксситонных состояний, сформированных с участием состояний зоны проводимости ($\downarrow\mathbf{K}_+, \uparrow\mathbf{K}_-$), преобразуется согласно

$$\mathcal{D}_{X,\uparrow\downarrow} = \Gamma_1 \times \Gamma_7 \times \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma'_6. \quad (30)$$

Здесь Γ'_6 — представление, эквивалентное Γ_6 . Согласно (30) этот квадруплет расщепляется на одно запрещённое состояние Γ_3 , одно состояние Γ_4 , активное в поляризации света z по нормали к слою, и дублет непрямых эксситонов Γ'_6 , которые активны в поляризации света в плоскости монослоя в процессах с участием междолинных фононов, преобразующихся по инвариантному представлению Γ_1 . Схема уровней 1s-эксситонов и соответствующих бесфононных оптических переходов представлена на рис. 8.

Эксситонные состояния, волновые функции которых преобразуются по различным неприводимым представлениям группы D_{3h} , в общем случае расщеплены по энергии. Микроскопическая природа этих расщеплений обусловлена тремя вкладами. Во-первых, одиночественное спиновое расщепление зоны проводимости Δ_c (см. рис. 8)

приводит к расщеплению квадруплетов (29) и (30). Во-вторых, небольшое отличие эффективных масс электронов в верхней и нижней подзонах зоны проводимости, возникающее в $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -модели при учёте спин-орбитального расщепления валентной зоны, приводит к различию энергий связи соответствующих экситонов порядка $(\Delta_v/E_g)E_b$, где E_b — энергия связи экситона. Отношение Δ_v/E_g сильно варьируется для различных материалов и для MoS_2 составляет $\approx 0,06$.

Третий вклад в тонкую структуру экситонных состояний связан с обменным взаимодействием между электроном и дыркой [61, 63, 64, 71], которое является следствием антисимметризации многочастичной волновой функции возбуждённого электрона в зоне проводимости и остальных электронов в ферми-море. Обменное взаимодействие приводит к дополнительным вкладам в энергию электронно-дырочной пары, зависящим от спиновых и долинных индексов носителей заряда и не учитываемым в водородоподобном уравнении Шредингера (23). Микроскопический расчёт сдвигов экситонных уровней за счёт обменного взаимодействия основан на знании блоховских функций состояний зоны проводимости и валентной зоны и должен выполняться в рамках атомистических методов. Расчёты в рамках метода функционала плотности [72, 73] показывают, что короткодействующее обменное взаимодействие электрона и дырки повышает энергию светлых состояний Γ_6 по сравнению с тёмными состояниями Γ_4 в материалах MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 и WSe_2 . Поэтому в структурах на основе молибдена одночастичный и обменный вклады могут частично компенсировать друг друга, в таких системах ожидается, что состояния, оптически активные для поляризации света в плоскости монослоя и по нормали к нему, будут близки по энергии [72]. Напротив, в структурах на основе вольфрама оба вклада одного знака, и расщепление между экситонами Γ_6 и Γ_4 оказывается существенным [72, 74]. Это подтверждается как косвенными экспериментальными данными по температурной зависимости интенсивности люминесценции [75–77], так и непосредственным измерением спектров фотолюминесценции для света, распространяющегося в плоскости монослоя [70].

Экспериментальные данные, представленные на рис. 9б, демонстрируют расщепление между экситонными состояниями, оптически активными для поляризации света в плоскости структуры (пик X^0) и по нормали к ней (пик X^D), величина которого в монослоях WSe_2 составляет порядка 40 мэВ. Отметим, что в эксперименте переход X^0 наблюдается также и в z -поляризации, что объясняется, по-видимому, конечной апертурой объектива, регистрирующего излучение [70]. Микроскопическая оптическая активность состояния Γ_4 связана со спин-орбитальным смешиванием состояний зоны проводимости и валентной зоны с состояниями далёких зон, нечётных по отношению к отражению $z \rightarrow -z$ [70, 78]. Оценки, выполненные в $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -модели [70] и в рамках метода функционала плотности [72], дают отношение сил осциллятора для состояний X^D и X^0 порядка $10^{-4} - 10^{-2}$. Измерение радиационного затухания состояний симметрии Γ_6 представляет собой актуальную экспериментальную задачу.

Перейдём теперь к анализу тонкой структуры энергетического спектра радиационного дублета — пары состояний симметрии Γ_6 , оптически активных в поляри-

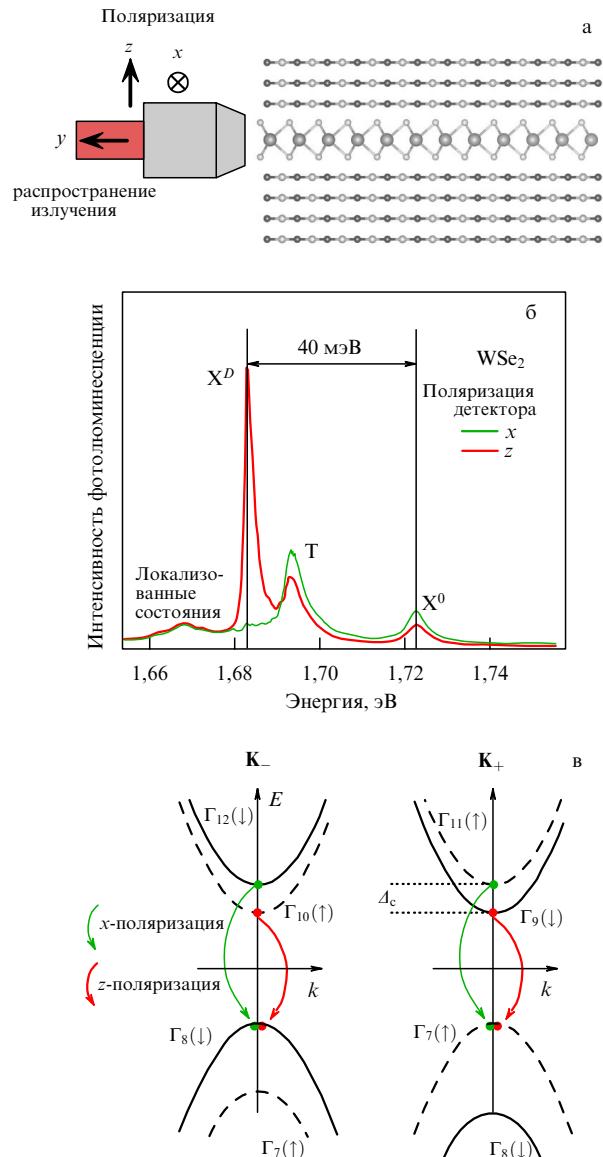


Рис. 9. (В цвете онлайн.) (а) Схема эксперимента по детектированию излучения экситонов, поляризованного в плоскости монослоя (x -поляризация) и по нормали (z -поляризация). Свет распространяется в плоскости слоистой структуры hBN/монослой WSe₂/hBN при $T = 13$ К, где hBN — гексагональный нитрид бора. (б) Спектр фотолюминесценции, измеренный в [70], в соответствующих поляризациях. (в) Схема зон и переходов. Зоны обозначены по неприводимым представлениям группы C_{3h} , соответствующим точкам \mathbf{K}_{\pm} , Δ_c — спиновое расщепление зоны проводимости.

зациях x и y или σ^+ и σ^- в плоскости слоя. Именно этот дублет играет определяющую роль в оптических свойствах монослоёв MX_2 . Анализ [63, 79–81] показывает, что тонкая структура энергетического спектра радиационного дублета аналогична тонкой структуре оптически активных экситонных состояний в квантовых ямах на основе полупроводников III–V и II–VI [61, 82–84]. Действительно, прямое произведение $\Gamma_6 \times \Gamma_6 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6$ содержит помимо инвариантного представления Γ_1 и представления Γ_2 , по которому преобразуется z -компоненты магнитного поля, двумерное представление Γ_6 , по которому преобразуются квадратичные компоненты волнового вектора центра масс экситона \mathbf{K} в плоскости структуры $K_x^2 - K_y^2$ и $2K_x K_y$. Поэтому эффективный

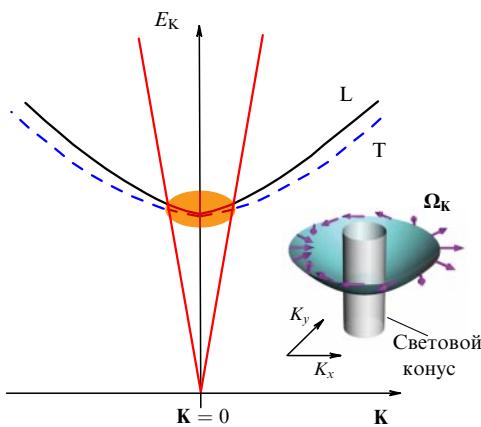


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Схематическая иллюстрация дисперсии экситона и расщепления радиационного дублета на линейно поляризованные состояния, точка $\mathbf{K} = 0$ соответствует центру зоны Бриллюэна для экситона. Состояния внутри светового конуса отмечены красной заливкой. На вставке показана ориентация эффективного поля $\Omega_{\mathbf{K}}$ в зависимости от направления волнового вектора экситона \mathbf{K} .

гамильтониан радиационного дублета в базисе состояний, активных в правой и левой циркулярных поляризациях, имеет вид

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\Gamma_6}(\mathbf{K}) &= \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \hat{I} + \begin{pmatrix} 0 & \alpha(K_x - iK_y)^2 \\ \alpha(K_x + iK_y)^2 & 0 \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \hat{I} + \frac{\hbar}{2} (\Omega_{\mathbf{K}} \boldsymbol{\sigma}).\end{aligned}\quad (31)$$

Здесь начало отсчёта энергии соответствует энергии дублета при $\mathbf{K} = 0$, $M = m_e + m_h$ — эффективная масса трансляционного движения экситона в плоскости монослоя, \hat{I} — единичная двухрядная матрица, $\alpha \equiv \alpha(K)$ — параметр смешивания. В представлении экситонного псевдоспина, когда состоянию, активному в σ^+ (σ^-)-поляризации, сопоставляется проекция псевдоспина $S_z = +1/2$ ($S_z = -1/2$) на нормаль к структуре, эффективный гамильтониан (31) может быть записан в форме, подобной спин-орбитальному гамильтониану для электронов [61, 85] (см. второе равенство в (31)). В этом гамильтониане $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ — вектор, составленный из матриц Паули, $\Omega_{\mathbf{K}}$ — эффективная частота прецессии псевдоспина, иногда называемая эффективным магнитным полем, с ненулевыми компонентами $\hbar\Omega_{\mathbf{K},x} = 2\alpha K^2 \cos(2\vartheta)$ и $\hbar\Omega_{\mathbf{K},y} = 2\alpha K^2 \sin(2\vartheta)$, где ϑ — угол между \mathbf{K} и осью x в плоскости структуры. Эффективное поле описывается вторыми угловыми гармониками волнового вектора \mathbf{K} , поскольку передача проекции момента 2 необходима для смены круговой поляризации с σ^+ на σ^- . Операция инверсии времени не меняет знак матриц σ_x и σ_y , действующих на псевдоспин экситона, поэтому гамильтониан инвариантен относительно этого преобразования. Расщепление между собственными состояниями гамильтониана (31) составляет $\hbar\Omega_K = 2\alpha K^2$, а собственные моды линейно поляризованы вдоль \mathbf{K} (продольный экситон L) и поперёк \mathbf{K} (поперечный экситон T). Расщепление экситонных состояний и ориентация поля $\Omega_{\mathbf{K}}$ проиллюстрированы на рис. 10.

Микроскопически параметр $\alpha(K)$ в формуле (31) определяется дальнодействующим обменным взаимо-

действием между электроном и дыркой [61, 62, 71]. Его расчёт может быть выполнен как в рамках $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -теории возмущений, которая учитывает смешивание состояний зоны проводимости и валентной зоны при расчёте матричного элемента кулоновского взаимодействия, так и в рамках электродинамического подхода при совместном решении уравнения Максвелла для электромагнитного поля, порождаемого экситоном, и его диэлектрической поляризации [63, 79]. Если считать, что коэффициент отражения света от монослоя вдали от экситонного резонанса равен нулю, то в рамках электродинамического подхода для параметра $\alpha(K)$ в пределе, когда волновой вектор экситона K много больше волнового вектора света q на частоте экситонного резонанса, имеем

$$\alpha(K) = \frac{\hbar\Gamma_0}{2Kq}, \quad (32)$$

где Γ_0 — радиационное затухание экситона. Как видно из (31) и (32), в области $K \gg q$ продольно-поперечное расщепление состояний экситона возрастает линейно с увеличением K . Строгий анализ [63, 79, 84], учитывающий запаздывание в кулоновском взаимодействии, показывает, что выражения (31) и (32) применимы лишь для состояний экситона вне светового конуса, $K \gg q$. Состояния двумерного экситона при $K \leq q$ затухают за счёт излучения электромагнитных волн, и говорить об энергетическом сдвиге уровней в этом случае не имеет смысла. При этом дальнодействующее обменное взаимодействие приводит к поляризационно-зависимой перенормировке радиационного времени жизни.

3.4. Смешивание экситонных состояний разной чётности

Перейдём теперь к эффектам, обусловленным отсутствием центра пространственной инверсии в точечной группе D_{3h} . Для анализа тонкой структуры экситонных состояний и смешивания экситонов различной чётности мы сосредоточимся на состояниях с двухчастичными блоховскими функциями $u_{c,\mathbf{k}_\pm}(\mathbf{r}_e)u_{v,\mathbf{k}_\mp}(\mathbf{r}_h)$ (ср. с (22)), составляющими базис представления Γ_6 . Как показано в разделе 3.3, эти состояния являются оптически активными для поляризации света в плоскости монослоя. Проанализируем теперь симметрию р-экситонных состояний, т.е. экситонов, огибающая волновая функция которых также преобразуется по представлению Γ_6 . Согласно (28) полная волновая функция р-экситона преобразуется по приведенному представлению

$$\mathcal{D}_p = \Gamma_6 \times \Gamma_6 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6. \quad (33)$$

Из выражения (33) следует, что с учётом точечной симметрии монослоя четвёрка р-состояний расщепляется на два невырожденных подуровня (представления Γ_1, Γ_2) и на двукратно вырожденный подуровень Γ_6 . Волновые функции этих состояний можно представить в виде [69]

$$\Gamma_1: \psi_{p_x} \mathcal{U}_x + \psi_{p_y} \mathcal{U}_y, \quad (34a)$$

$$\Gamma_2: \psi_{p_x} \mathcal{U}_y - \psi_{p_y} \mathcal{U}_x, \quad (34b)$$

$$\Gamma_6(1) [\Gamma_6(x)]: \psi_{p_x} \mathcal{U}_y + \psi_{p_y} \mathcal{U}_x, \quad (34c)$$

$$\Gamma_6(2) [\Gamma_6(y)]: \psi_{p_x} \mathcal{U}_x - \psi_{p_y} \mathcal{U}_y. \quad (34d)$$

Здесь мы опустили нормировочные множители и ввели следующие обозначения: ψ_{p_x}, ψ_{p_y} — огибающие, преобразующиеся как координаты x и y в точечной группе D_{3h} , и

$$\mathcal{U}_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} [u_{c, \mathbf{k}_+}(\mathbf{p}_e) \tilde{u}_{v, \mathbf{k}_-}(\mathbf{p}_h) - u_{c, \mathbf{k}_-}(\mathbf{p}_e) \tilde{u}_{v, \mathbf{k}_+}(\mathbf{p}_h)], \quad (35a)$$

$$\mathcal{U}_y = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{c, \mathbf{k}_+}(\mathbf{p}_e) \tilde{u}_{v, \mathbf{k}_-}(\mathbf{p}_h) + u_{c, \mathbf{k}_-}(\mathbf{p}_e) \tilde{u}_{v, \mathbf{k}_+}(\mathbf{p}_h)] \quad (35b)$$

— линейные комбинации блоховских функций экситонов. Базисные функции $\Gamma_6(1)$ и $\Gamma_6(2)$ преобразуются в группе D_{3h} как компоненты вектора x и y соответственно, и, следовательно, соответствующие состояния оптически активны в x - и y -поляризациях. Базисные функции (34) можно представить в альтернативной форме, перейдя к базису с заданной z -компонентой углового момента $l_z = \pm 1$. Тогда базисными функциями представлений Γ_1 (Γ_2) являются $\psi_{p_{\pm 1}} \mathcal{U}_{-1} \pm \psi_{p_{\mp 1}} \mathcal{U}_{+1}$, а базисом двумерного представления Γ_6 являются функции $\psi_{p_{\pm 1}} \mathcal{U}_{+1}, \psi_{p_{\mp 1}} \mathcal{U}_{-1}$, где $\psi_{p_{\pm 1}} \propto \psi_{p_x} \pm i\psi_{p_y}$ и $\mathcal{U}_{\pm 1} = u_{c, \mathbf{k}_{\pm}}(\mathbf{p}_e) \tilde{u}_{v, \mathbf{k}_{\mp}}(\mathbf{p}_h)$.

Состояния, преобразующиеся по различным неприводимым представлениям точечной группы симметрии системы, могут быть расщеплены. В частности, расщепление между 2p-экситонами, преобразующимися по представлению Γ_6 и приводимому представлению $\Gamma_1 + \Gamma_2$, обсуждалось в работах [68, 86–88]. Базисом приводимого представления $\Gamma_1 + \Gamma_2$ можно выбрать внутридолинные функции $\psi_{p_{\pm 1}} \mathcal{U}_{-1}$ и $\psi_{p_{\mp 1}} \mathcal{U}_{+1}$. Тогда расщепление можно получить в рамках эффективного двухзонного гамильтониана (3), учитывая \mathbf{kp} -взаимодействие зоны проводимости и валентной зоны. Оказывается, что в данной долине состояния с различными проекциями момента $l_z = \pm 1$, например, состояния $\psi_{p_{-1}} \mathcal{U}_{+1}$ и $\psi_{p_{+1}} \mathcal{U}_{+1}$, расщепляются. При этом симметрия к обращению хода времени приводит к тому, что пары состояний в разных долинах $\psi_{p_{+1}} \mathcal{U}_{+1}$ и $\psi_{p_{-1}} \mathcal{U}_{-1}$, а также $\psi_{p_{+1}} \mathcal{U}_{+1}$ и $\psi_{p_{-1}} \mathcal{U}_{-1}$ имеют одинаковую энергию. Оценка этого внутридолинного расщепления для 2p-экситона составляет по порядку величины $\sim E_{2p}^2/E_g$.

Из формулы (34) также следует, что дублет $\Gamma_1 + \Gamma_2$ может быть расщеплён на два невырожденных подуровня. Более того, пара состояний Γ_6 , происходящая от p-экситонов, имеет ту же симметрию, что и дублет Γ_6 с огибающими s-симметрии (ср. с (29)). Это свидетельствует о том, что p- и s-состояния экситонов могут смешиваться в монослоях дихалькогенидов переходных металлов. Схема экситонных состояний, полученная на основе теоретико-группового анализа, приведена на рис. 11, где в качестве примера рассмотрены близкие по энергии состояния 2s и 2p с блоховскими функциями (35).

Проанализируем более подробно смешивание s- и p-экситонных состояний. Из выражения (34) следует, что состояние p-экситона $\psi_{p_x} \mathcal{U}_x - \psi_{p_y} \mathcal{U}_y$ смешивается с s-состоянием $\psi_s \mathcal{U}_y$, а состояние $\psi_{p_x} \mathcal{U}_y + \psi_{p_y} \mathcal{U}_x$ смешивается с $\psi_s \mathcal{U}_x$. В базисе, характеризующемся заданным значением l_z , смешиваются состояния [69]

$$\psi_{p_{+1}} \mathcal{U}_{+1} \leftrightarrow \psi_s \mathcal{U}_{-1}, \quad \psi_{p_{-1}} \mathcal{U}_{-1} \leftrightarrow \psi_s \mathcal{U}_{+1}. \quad (36)$$

Если для каждого состояния ввести величину суммарной проекции углового момента, которая включает в себя орбитальный момент огибающей функции экситона и проекция углового момента ± 1 блоховских функций, то,

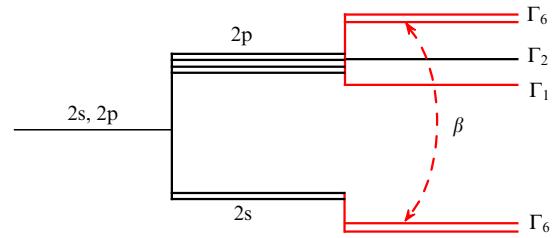


Рис. 11. (В цвете онлайн.) Схема 2s- и 2p-экситонных состояний, блоховские функции которых преобразуются по представлению Γ_6 группы D_{3h} (см. формулу (35)). Величины и знаки расщеплений выбраны произвольно в иллюстративных целях.

как видно из (36), смешиваются состояния, суммарный момент которых отличается на ± 3 . Таким образом, смешивание (36) является следствием тригональной симметрии группы D_{3h} , а именно наличия оси вращения третьего порядка.

Для близких по энергии уровней 2s и 2p эффективный гамильтониан, описывающий смешивание экситонов, может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_{2s-2p} = \begin{pmatrix} E_{2s} & 0 & \beta & 0 \\ 0 & E_{2s} & 0 & \beta \\ \beta & 0 & E_{2p}^{(\Gamma_6)} & 0 \\ 0 & \beta & 0 & E_{2p}^{(\Gamma_6)} \end{pmatrix}. \quad (37)$$

Здесь порядок базисных функций таков: 2s; $\Gamma_6(1)$, 2s; $\Gamma_6(2)$, 2p; $\Gamma_6(1)$, 2p; $\Gamma_6(2)$, на диагонали матрицы стоят энергии состояний без учёта s-p-смешивания, но с учётом, например, снятия случайного кулоновского вырождения (см. рис. 6), β — параметр смешивания.

В микроскопическом подходе смешивание s- и p-экситонных состояний в монослоях ДПМ обусловлено сочетанием \mathbf{kp} -подмешивания к блоховским функциям $u_{c, \mathbf{k}_{\pm}}(\mathbf{p}_e), \tilde{u}_{v, \mathbf{k}_{\mp}}(\mathbf{p}_h)$ состояний далёких зон ($c + 2$ и $v - 3$ в рамках гамильтониана $\mathcal{H}_{4, \pm}$, формулы (5) и (6)) и обменного взаимодействия между электроном и дыркой, обеспечивающего междолинный перенос носителей заряда. Оценки, выполненные в рамках микроскопической теории [69], дают для константы β значения в диапазоне от $\sim 0,1$ до ~ 1 мэВ в зависимости от материала и параметризации \mathbf{kp} -гамильтониана.

Состояния p-экситонов, волновые функции которых преобразуются по представлению Γ_6 , оптически активны для поляризации света в плоскости монослоя. При этом, как видно из (36), состояния с огибающими $\psi_{p_{\pm 1}}$ активны в σ^{\mp} -поляризациях. Отличная от нуля сила осциллятора p-экситонов обусловлена двумя причинами. Во-первых, это смешивание 2p- и 2s-состояний, пропорциональное параметру β . Во-вторых, как показано в (6) и (7), матричный элемент оператора импульса между блоховскими функциями зон c и v содержит линейные по волновому вектору \mathbf{k} вклады, связанные со смешиванием с далёкими зонами в гамильтониане (5):

$$p_{cv, x}^{\pm} = \pm \frac{m_0}{\hbar} \gamma_3 (1 - Ak_{\mp}), \quad (38)$$

$$p_{cv, y}^{\pm} = i \frac{m_0}{\hbar} \gamma_3 (1 + Ak_{\mp}).$$

Здесь верхние индексы \pm относятся к долинам, в которых рассматриваются матричные элементы. С учётом этих

двух факторов темп излучательной рекомбинации 2р-эксситонов имеет вид

$$\Gamma_{0,2p} = 2\pi\alpha \frac{\gamma_3^2 A^2 |\psi'_{2p}(0)|^2}{\hbar(E_g - |E_{2p}|)} + \frac{2\pi\alpha\beta^2}{(E_{2s} - E_{2p})^2} \frac{\gamma_3^2 |\psi_{2s}(0)|^2}{\hbar(E_g - |E_{2p}|)}, \quad (39)$$

где α — постоянная тонкой структуры и введено обозначение

$$\psi'_{2p}(\rho) = \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_{2,p+1} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_{2,p-1}. \quad (40)$$

Отношение $\Gamma_{0,2p}$ к темпу излучательной рекомбинации 2s-эксситонов составляет по порядку величины A^2/a^2 , где a — характерный размер волновой функции эксситона, для первого слагаемого в (39) и $\beta^2/(E_{2s} - E_{2p})^2$ — для второго. Оценки, сделанные в [69], показывают, что эти отношения сопоставимы по величине.

Описанное смешивание эксситонных состояний различной чётности возникает за счёт низкой симметрии монослоя MX_2 . Отметим, что наличие беспорядка, которое приводит к локальному понижению симметрии, также может приводить к смешиванию эксситонных состояний различной чётности [89].

3.5. Заряженные эксситоны (трионы)

При наличии свободных носителей заряда электронно-дырочная пара может связаться с резидентным электроном или дыркой и образовать трёхчастичный комплекс — трион, или заряженный эксситон. Различают X^+ - и X^- -трионы, сформированные из двух дырок и одного электрона и одной дырки и двух электронов соответственно. Эти комплексы аналогичны водородо-подобным ионам H_2^+ и H^- . В объёмных полупроводниках энергия связи трионов очень мала [90], а при понижении размерности системы и переходе от объёмного материала к двумерным системам — квантовым ямам — роль кулоновского взаимодействия возрастает [91]. Это привело к обнаружению трионов в квантовых ямах на основе соединений II–VI и III–V в 1990-е годы и к их последующему активному экспериментальному и теоретическому исследованию [92, 93]. Тем не менее в широко исследованных полупроводниковых наносистемах энергии связи трионов невелики и составляют, как правило, порядка 1/10 от энергии связи эксситона [94, 95], т.е. единицы миллиэлектронвольт.

В монослоях дихалькогенидов переходных металлов значительное увеличение роли кулоновского притяжения между электронами и дырками приводит к существенному росту энергии связи трионов. Положительно и отрицательно заряженные эксситоны с энергиями связи порядка 30 мэВ были обнаружены в монослоях MX_2 [31, 96]. Волновую функцию триона в двумерном полупроводнике можно представить в виде

$$\Psi_{i,j,k}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, \mathbf{p}_c) = \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}) \psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \mathcal{U}_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) u_k^{(1)}(\mathbf{p}_c). \quad (41)$$

Здесь индексы i и j обозначают состояния (номер зоны, спин и долинный индекс) двух идентичных носителей заряда, а именно двух электронов, e_1 и e_2 , в X^- -трионе или двух дырок, h_1 и h_2 , в X^+ -трионе, индекс k относится к неспаренному носителю, а индексы a , b и c аналогич-

ным образом обозначают координаты носителей заряда, $\mathbf{R} = [m_a(\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b) + m_c \mathbf{p}_c]/M$ — координата центра масс триона, \mathbf{K} — волновой вектор его движения как целого, m_a (m_c) — масса одного из идентичных (неспаренного) носителя заряда, $M = 2m_a + m_c$ — суммарная масса триона, $\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ — волновая функция относительного движения носителей заряда, $\mathbf{p}_{1,2} = \mathbf{p}_{a,b} - \mathbf{p}_c$ — относительные координаты частиц, наконец, $\mathcal{U}_{ij}^{(2)}(u_k^{(1)})$ — блоховская функция двухчастичной пары (неспаренной частицы); нормировочная площадь, как и раньше, положена равной единице. Отметим, что, как и в (22), в блоховских функциях электронов и дырок опущена зависимость от координаты z . Согласно общим правилам квантовой механики, функция (41) должна быть антисимметризована по отношению к перестановкам идентичных частиц a и b [97]. В методе эффективной массы энергии связи триона и огибающие волновые функции $\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ находятся путём решения уравнения Шредингера с эффективным гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{tr}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\Delta_1 + \Delta_2 + \frac{2\sigma}{\sigma + 1} \nabla_1 \nabla_2 \right] + V(\rho_1) + V(\rho_2) - V(|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|), \quad (42)$$

где Δ_l и ∇_l — операторы Лапласа и градиента, действующие на координаты \mathbf{p}_l ($l = 1, 2$), $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведённая масса электрона и дырки, $\sigma = m_a/m_c$ — отношение эффективных масс одного из идентичных носителей к массе неспаренного носителя, так, $\sigma = m_e/m_h$ для X^- -триона и $\sigma = m_h/m_e$ для X^+ -триона, $V(\mathbf{p}) = -e\varphi_{2D}(\mathbf{p})$ — эффективная потенциальная энергия взаимодействия (16). Расчёты энергии связи трионов в монослоях дихалькогенидов переходных металлов были выполнены в ряде работ [30, 32, 98, 99]. Анализ показывает, что для близких по величине эффективных масс электрона и дырки $\sigma \approx 1$ стабильными оказываются лишь трионы, огибающая функция которых является симметричной (чётной) по отношению к перестановкам двух идентичных частиц $\psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \psi(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1)$ [32, 100]. С учётом требования антисимметризации полной функции (41) имеем для блоховской функции пары тождественных частиц

$$\mathcal{U}_{ij}^{(2)}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_i(\mathbf{p}_a)u_j(\mathbf{p}_b) - u_i(\mathbf{p}_b)u_j(\mathbf{p}_a)]. \quad (43)$$

В качестве иллюстрации на рис. 12 представлен основанный на вариационном методе численный расчёт отношения энергии связи триона (разность между энергией триона и энергией эксситона) и эксситона при совпадающих эффективных массах электрона и дырки в зависимости от параметра экранирования r_0 в (17) [32]. В случае $\sigma = 1$ энергии связи X^- - и X^+ -трионов совпадают. В пределе слабого экранирования $r_0 \rightarrow 0$ отношение энергий связи эксситона и триона выходит на постоянную величину $\approx 0,12$, а с увеличением r_0 , когда потенциал, связывающий заряженные частицы, становится более слабым, энергия связи трионов уменьшается быстрее, чем энергия связи эксситона. Для параметров монослоёв WSe₂ расчёт даёт энергию связи трионов в диапазоне 20–30 мэВ в зависимости от модели и параметров диэлектрического окружения.

Проанализируем теперь тонкую структуру трионных состояний. Как и в разделе 3.3, мы ограничимся дыроч-

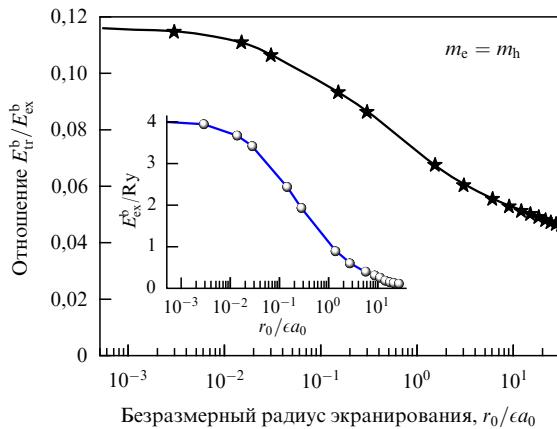


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Отношение энергии связи триона E_{tr}^b к энергии связи экситона E_{ex}^b в зависимости от параметра экранирования r_0 (17) при совпадающих массах электрона и дырки $\sigma = 1$. На вставке показана энергия связи экситона в зависимости от r_0 (ср. с рис. 6). Единицы измерения энергии и длины: $Ry = \mu e^4 / (2(\hbar c)^2)$ и $a_0 = \epsilon \hbar^2 / (\mu e^2)$. (Из работы [32].)

ными состояниями в верхних спиновых подзонах валентной зоны. Тогда для X^+ -триона имеются четыре возможности, удовлетворяющие требованию (43): две дырки находятся в антисимметричных по спинам и долинам состояниях, а неспаренный электрон занимает одно из четырех состояний (два спиновых и два долинных) в зоне

проводимости. Из этого квадруплета два состояния не взаимодействуют с излучением, поляризованным в плоскости монослоя MX_2 , а два — оптически активны в σ^+ - и σ^- -поляризациях. Расщепление между дублетами определяется главным образом спиновым расщеплением зоны проводимости. В спектрах отражения, поглощения и люминесценции X^+ -трион проявляется в виде одной линии [32] (рис. 13в), которая расщепляется на циркулярно-поляризованные компоненты в магнитном поле.

По сравнению с X^+ -трионом, отрицательно заряженный экситон (X^-) обладает значительно более богатой тонкой структурой [80, 101, 102]. Анализ показывает [32, 103], что имеется 12 состояний X^- -триона, удовлетворяющих требованию антисимметризации (43). В этих состояниях дырка занимает верхнюю спиновую подзону в одной из двух долин, а для пары электронов существует шесть различных возможностей занимать четыре состояния в зоне проводимости — два долинных и два спиновых. Энергетические положения трионных уровней и правила отбора при оптических переходах, связанных с возбуждением триона, определяются как знаком спинового расщепления зоны проводимости A_c , так и короткодействующим обменным взаимодействием между электронами. Например, в WSe_2 , где спины электрона в верхней подзоне валентной зоны и нижней подзоне зоны проводимости противоположны, основное состояние триона без учёта короткодействующих поправок оптически неактивно в поляризации света в плоскости струк-

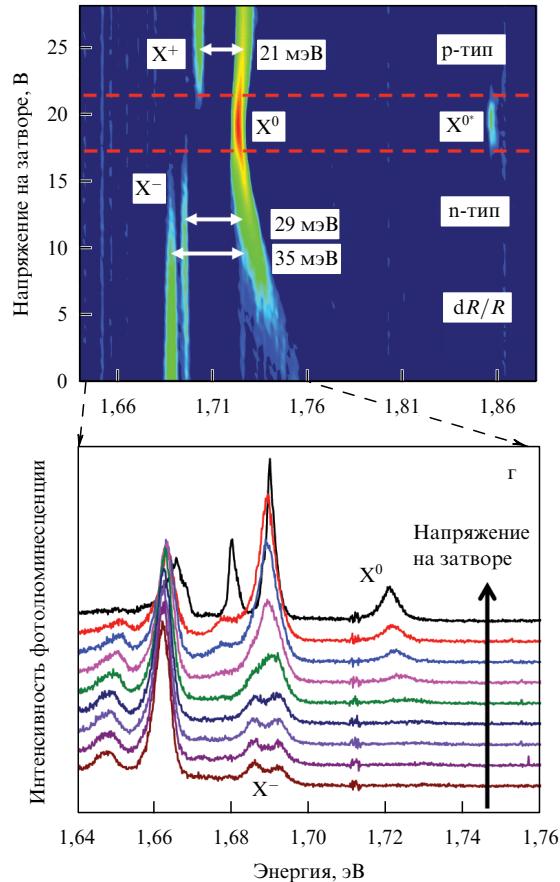
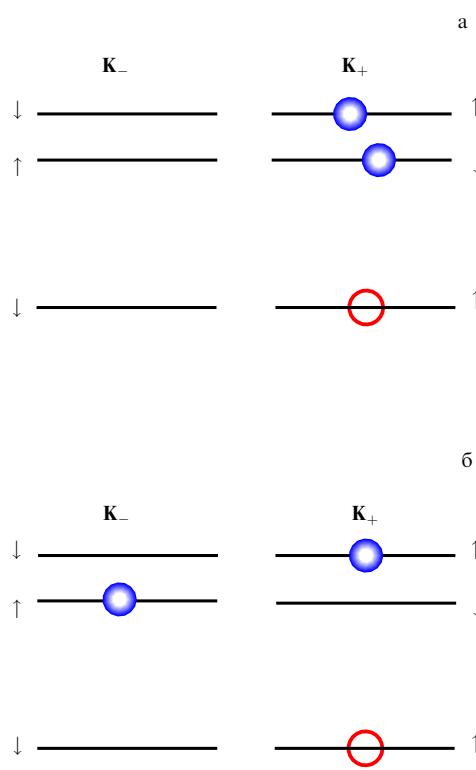


Рис. 13. (В цвете онлайн.) (а, б) Примеры оптически активных трионных состояний в WSe_2 . (в) Первая производная коэффициента отражения структуры $\text{hBN}/1\text{ML WSe}_2/\text{hBN}$ в зависимости от энергии (абсцисса) и напряжения на затворе (ордината). Отмечены режимы легирования p - и n -типа. (г) Эволюция спектра фотолюминесценции при переходе от нейтрального режима к n -типу при изменении напряжения на затворе. (Из работы [32].)

туры [32, 103]³. Из двенадцати состояний триона X^- шесть оптически активны для поляризации света в плоскости монослоя: в этих состояниях электрон и дырка в одной долине имеют одинаковую проекцию спина (рис. 13а, б).

В спектрах отражения (рис. 13в) и люминесценции (рис. 13г), измеренных в [32], в нулевом магнитном поле наблюдаются две линии, связанные с "внутридолинным" и "междолинным" трионами (ср. с рис. 13а, б). Отметим, что ещё одна пара оптически активных трионов X^- , в которых электроны находятся в состояниях $\uparrow\mathbf{K}^+$ и $\downarrow\mathbf{K}^-$, не наблюдается в эксперименте по отражению, потому что уровень легирования образца, исследованного в [32], не позволяет возбуждать такие состояния при поглощении фотона. Решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (42) даёт одинаковую энергию для всех обсуждаемых выше состояний заданного триона и, более того, при $\sigma = 1$ одинаковую энергию трионов X^+ и X^- . Поэтому расщепления между линиями X^- -триона, а также различие в спектральных положениях X^- - и X^+ -трионов связаны главным образом с короткодействующим электрон-электронным обменным взаимодействием [32].

В заключение этого раздела отметим, что в структурах, содержащих резидентные электроны, могут возникать корреляции между фотовозбуждённым электроном и дыркой и ферми-морем резидентных носителей заряда [104–107]. Детальный анализ такого рода корреляций представляет собой интересную экспериментальную и теоретическую задачу, требующую дальнейших исследований.

4. Магнитооптические эффекты и спиновая динамика экситонов

Одним из наиболее мощных экспериментальных методов исследования тонкой структуры энергетического спектра является оптическая спектроскопия с поляризационным разрешением. К широкому кругу исследуемых эффектов относятся магнитооптические явления, связанные с изменением спектров излучения, поглощения и отражения в области экситонных резонансов под действием внешнего магнитного поля, а также эффекты оптической ориентации экситонов, возникающие при возбуждении монослоёв дихалькогенидов переходных металлов поляризованным светом. В двух последующих разделах изложены наиболее яркие эффекты, относящиеся к указанным выше областям.

4.1. Эффект Зеемана

Для исследования магнитооптических эффектов с участием кулоновских комплексов — экситонов и трионов — необходимо в первую очередь определить факторы Ланде свободных носителей заряда в монослоях MX_2 . Среди широкого круга теоретических подходов метод эффективного гамильтониана, изложенный в разделе 2.3, позволяет наиболее эффективно рассчитать расщепление спиновых подуровней электрона во внешнем магнитном поле — эффект Зеемана. Рассмотрим зеемановское расщепление экситонов в \mathbf{K}_\pm -долинах в магнитном

поле, направленном по нормали к монослою, $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$. В линейном по B_z приближении гамильтониан электрона в магнитном поле содержит спиновый и долинный вклады, описываемые g -факторами g_0 и g_{orb} :

$$\mathcal{H}_B = \frac{g_0}{2} \mu_B B_z \sigma_z + \frac{g_{\text{orb}}}{2} \mu_B B_z \tau_z. \quad (44)$$

Здесь $\sigma_z = \pm 1$ для электронов со спином вверх и спином вниз и $\tau_z = \pm 1$ для электронов в долинах \mathbf{K}_\pm соответственно, μ_B — магнетон Бора. Из формулы (44) следует, что уровень \mathbf{K}_+ -электрона со спином вверх ($\uparrow\mathbf{K}_+$) сдвигается в магнитном поле на величину $1/2(g_0 + g_{\text{orb}})\mu_B B_z$, в то время как связанное с ним инверсией времени состояние $\downarrow\mathbf{K}_-$ сдвигается на $-1/2(g_0 + g_{\text{orb}})\mu_B B_z$. Таким образом, эффективные g -факторы электрона $\uparrow\mathbf{K}_+$ и электрона $\downarrow\mathbf{K}_-$ можно определить как

$$g_{c,v}^{|\mathbf{K}^+} \equiv g_{c,v} = g_0^{c,v} + g_{\text{orb}}^{c,v}, \quad g_{c,v}^{|\mathbf{K}^-} = -g_{c,v}^{K^+}, \quad (45)$$

где индексы c и v обозначают электрон в зоне проводимости или валентной зоне.

Долинный вклад $g_{\text{orb}}^{c,v}$ имеет орбитальную природу, и его можно рассчитать в рамках эффективного $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -гамильтониана (5). Для этого в гамильтониане нужно сделать стандартную замену $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - (e/c\hbar)\mathbf{A}$, где \mathbf{A} — векторный потенциал магнитного поля, и рассчитать сдвиг экстремума зоны во втором порядке теории возмущений. В результате получаем [47]:

$$g_{\text{orb}}^c = \frac{4m_0}{\hbar^2} \left(-\frac{\gamma_5^2}{E_c - E_{v-3}} + \frac{\gamma_3^2}{E_c - E_v} - \frac{\gamma_6^2}{E_c - E_{c+2}} \right), \quad (46)$$

$$g_{\text{orb}}^v = \frac{4m_0}{\hbar^2} \left(\frac{\gamma_2^2}{E_v - E_{v-3}} - \frac{\gamma_3^2}{E_v - E_c} + \frac{\gamma_4^2}{E_v - E_{c+2}} \right).$$

Спиновый g -фактор $g_0^{c,v}$ состоит из двух вкладов: вклада от g -фактора свободного электрона ($g_0 = 2$) и небольшого вклада, связанного со спин-орбитальным взаимодействием. Последний вклад можно оценить как $\sim g_{\text{orb}}\Delta_{\text{so}}/\Delta E_{ij} \ll g_{\text{orb}}$, где Δ_{so} — спин-орбитальное расщепление зоны и ΔE_{ij} — характерная величина энергетического зазора между зонами.

В магнитооптических экспериментах наблюдаются сдвиги линий фотolumинесценции s-экситонов, оптически активных в σ^+ - и σ^- -поляризациях в плоскости слоя (соответствующие состояния преобразуются по двумерному представлению Γ_6 , см. раздел 3.3). Расщепление σ^+ - и σ^- -поляризованных линий равно $\Delta_Z = g_{X^0}\mu_B B_z$, где g_{X^0} — эффективный g -фактор экситона, который в пренебрежении кулоновским взаимодействием и непарabolicностью зон равен

$$g_{X^0} = g_c - g_v. \quad (47)$$

Отметим, что в рамках двухзонного приближения (3) параметр g_{X^0} равен нулю, поскольку величины g_c и g_v , которые даются формулами (45) и (46) с единственным отличным от нуля параметром γ_3 , совпадают. Измеренные значения g_{X^0} в монослоях дихалькогенидов переходных металлов варьируются в пределах от $g_{X^0} \approx -2$ до $g_{X^0} \approx -4$ (см., например, работы [47, 108–112]).

Таким образом, отличное от нуля значение g_{X^0} связано с подмешиванием к зонам v и с других электронных зон [47]. В рассматриваемой модели основной вклад в g_{X^0} дают зоны $c + 2$ и $v - 3$, которые учтены в четырёхзонном гамильтониане (5) [45]. Как было отмечено в разде-

³ За счёт короткодействующего обменного взаимодействия основное состояние триона может смешиваться с более высоким по энергии оптически активным состоянием и тем самым приобрести ненулевую силу осциллятора [32].

ле 2.3, параметризация $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -гамильтониана и, в частности, параметры γ_2 , γ_4 , γ_5 и γ_6 , могут быть получены с помощью разложения гамильтониана сильной связи вблизи \mathbf{K}_\pm -точек (см. (9)). Анализ, выполненный в [45], показывает, что для ряда систем в таком подходе можно оптимизировать как параметры метода сильной связи, так и параметры $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -гамильтониана, чтобы получить существенные, ~ 1 , абсолютные значения g -фактора экситона (см. табл. 2). Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования магнитооптических эффектов на трионах и на локализованных экситонных состояниях в монослоях MX_2 позволяют выявить роль кулоновского взаимодействия в перенормировке g -фактора индивидуальных носителей заряда и электронно-дырочных комплексов.

4.2. Спиновая и долинная динамика экситонов

Наличие у экситонов в монослоях дихалькогенидов переходных металлов спиновых и долинных степеней свободы особенно ярко проявляется в экспериментах по оптической ориентации и оптическому выстраиванию экситонов [22–24, 47, 113–116]. В отсутствие внешнего магнитного поля возбуждение монослоёв MX_2 циркулярно поляризованным светом приводит к предпочтительному заселению одного из двух состояний радиационного дублета: с проекцией псевдоспина $S_z = +1/2$ при возбуждении σ^+ -поляризованным светом и с проекцией псевдоспина $S_z = -1/2$ при возбуждении σ^- -поляризованным светом (см. раздел 3.3). Поглощение линейно поляризованного света приводит к возбуждению когерентных суперпозиций состояний с $S_z = \pm 1/2$, в которых долинные состояния электрона и дырки оказываются запутанными [63, 79, 117].

Модельное описание спиновой и долинной динамики экситонов удобно выполнять в формализме псевдоспина, изложенном выше в применении к описанию тонкой структуры энергетического спектра радиационного дублета. Псевдоспиновую матрицу плотности $\varrho_{\mathbf{K}}$ размерности 2×2 , описывающую состояния радиационного дублета в базисе $S_z = \pm 1/2$, можно записать в виде [63, 79]

$$\varrho_{\mathbf{K}} = n_{\mathbf{K}} \hat{I} + \mathbf{S}_{\mathbf{K}} \boldsymbol{\sigma}, \quad (48)$$

где $n_{\mathbf{K}} = \text{Tr} \{ \varrho_{\mathbf{K}} / 2 \}$ — средняя по спину функция распределения экситонов, $\mathbf{S}_{\mathbf{K}} = \text{Tr} \{ \varrho_{\mathbf{K}} \boldsymbol{\sigma} / 2 \}$ — псевдоспин. Его компоненты описывают ориентацию микроскопического дипольного момента экситонов, в частности, S_z/n — степень круговой поляризации экситонов (в литературе также используется термин "долинная поляризация", подчёркивающий киральные правила отбора при возбуждении монослоёв MX_2), а отношения S_x/n и S_y/n определяют степень линейной поляризации экситонов в осях (x, y) и (x', y') , развернутых друг по отношению к другу на 45° . Компоненты S_x , S_y определяют степень выстраивания экситонов [118] или, как ещё говорят, их долинную когерентность. Вектор псевдоспина $\mathbf{S}_{\mathbf{K}}$ и скаляр $n_{\mathbf{K}}$ удовлетворяют системе кинетических уравнений [63, 79, 82, 119]

$$\frac{\partial \mathbf{S}_{\mathbf{K}}}{\partial t} + \mathbf{S}_{\mathbf{K}} \times \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{K}} + \frac{\mathbf{S}_{\mathbf{K}}}{\tau_0(\mathbf{K})} = \mathbf{Q}\{\mathbf{S}_{\mathbf{K}}, n_{\mathbf{K}}\} + \mathbf{G}, \quad (49a)$$

$$\frac{\partial n_{\mathbf{K}}}{\partial t} + \frac{n_{\mathbf{K}}}{\tau_0(\mathbf{K})} = Q\{n_{\mathbf{K}}, \mathbf{S}_{\mathbf{K}}\} + g, \quad (49b)$$

где вектор $\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{K}}$ определён в формуле (31), интегралы столкновений $\mathbf{Q}\{\mathbf{S}_{\mathbf{K}}, n_{\mathbf{K}}\}$ и $Q\{n_{\mathbf{K}}, \mathbf{S}_{\mathbf{K}}\}$ описывают перераспределение экситонов в импульсном пространстве за счёт их взаимодействия с дефектами, фононами и друг с другом, $\tau_0(\mathbf{K})$ — время жизни экситона (учитывающее как радиационный, так и безызлучательный канал рекомбинации), а величины \mathbf{G} и g описывают скорости генерации экситонов за счёт, например, фотовозбуждения или электрической инжекции. Общий вид интегралов столкновений для двумерных бозонов обсуждается в работах [120–123], а в простейшем случае интеграл столкновений $\mathbf{Q}\{\mathbf{S}_{\mathbf{K}}, n_{\mathbf{K}}\}$ может быть записан в приближении времени релаксации:

$$\mathbf{Q}\{\mathbf{S}_{\mathbf{K}}, n_{\mathbf{K}}\} = -\frac{\mathbf{S}_{\mathbf{K}} - \overline{\mathbf{S}_{\mathbf{K}}}}{\tau},$$

где черта сверху обозначает усреднение по углу ϑ между вектором \mathbf{K} и осью в плоскости монослоя, τ — время релаксации анизотропной части функции распределения. Для описания пространственно-неоднородного распределения экситонов левые части уравнений (49) следует дополнить градиентными вкладами $(\mathbf{v}_{\mathbf{K}} \nabla) \mathbf{S}_{\mathbf{K}}$ и $(\mathbf{v}_{\mathbf{K}} \nabla) n_{\mathbf{K}}$, где $\mathbf{v}_{\mathbf{K}} = \hbar \mathbf{K} / M$ — скорость экситона в состоянии \mathbf{K} .

На рисунке 14 представлены экспериментальные данные (кружки) по времени релаксации z -компоненты псевдоспина экситонов, полученные в [115] на монослое WSe₂ двухимпульсным методом накачка – зондирование. Оптическая ориентация экситонов создавалась мощным циркулярно поляризованным лазерным импульсом, а детектирование динамики S_z осуществлялось более слабым линейно поляризованным импульсом по повороту плоскости поляризации в геометрии на отражение (спиновый эффект Керра) [115, 124]. В эксперименте видно резкое ускорение спиновой релаксации экситонов с ростом температуры. Качественно этот эффект связан с увеличением характерных волновых векторов экситонов и, соответственно, абсолютной величины эффективного поля $\Omega_{\mathbf{K}}$ с ростом температуры образца. В случае, когда обратное время релаксации τ^{-1} значительно превышает частоту прецессии псевдоспина в эффективном поле $\Omega_{\mathbf{K}}$, для скорости спиновой/долинной релаксации экситонов имеем [63, 79, 115] (ср. с [125]):

$$\frac{1}{\tau_{sv}} = \langle \Omega_{\mathbf{K}}^2 \tau \rangle \propto \tau T, \quad (51)$$

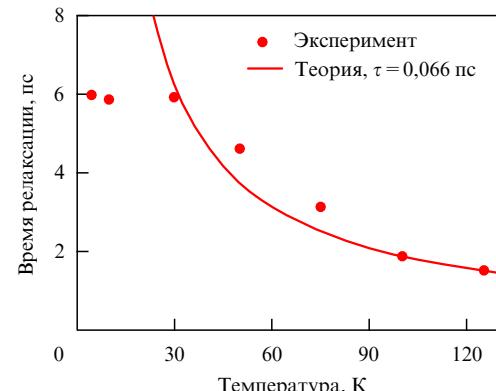


Рис. 14. (В цвете онлайн.) Температурная зависимость измеренного (кружки) и рассчитанного (сплошная кривая) времени спиновой/долинной релаксации экситонов в зависимости от температуры решётки в монослое WSe₂. (Из работы [115].)

где угловые скобки обозначают усреднение по большеманновскому распределению экситонов, T — температура экситонного газа, которая предполагается равной температуре решётки. Расчёт с единственным подгоночным параметром τ хорошо описывает результаты эксперимента [115]. При низких температурах время спиновой/долинной релаксации экситонов слабо зависит от T , по-видимому, это связано с эффектами локализации экситонов на дефектах монослоя.

Следует отметить, что к настоящему времени исследования кинетических параметров экситонов являются весьма разрозненными. В частности, измеренные времена рекомбинации экситонов с малыми волновыми векторами (внутри светового конуса) составляют порядка 1 пс [126, 127], что согласуется с оценками в рамках двухзонной **kp**-модели [63, 79]. Время жизни всего ансамбля экситонов значительно длиннее и может достигать нескольких наносекунд, поскольку излучательная рекомбинация для тёмных экситонных состояний (спин-запрещённых состояний и состояний с **K** вне светового конуса) лимитируется, по-видимому, конверсией в оптически-активные состояния или безызлучательными процессами (например, оже-рекомбинацией, которая, однако, подавлена для малых концентраций экситонов) [128–131]. Время рассеяния экситонов τ в зависимости от образца и температуры может сильно варьироваться от единиц пикосекунд до десятка фемтосекунд (для времени порядка 10 фс нарушается, вообще говоря, критерий применимости кинетических уравнений (49)) [132, 133].

Отметим, что в ряде недавних экспериментов наблюдалась спиновая и долинная ориентация резидентных носителей заряда в монослоях дихалькогенидов переходных металлов [134–137].

5. Экситоны в нелинейных оптических эффектах

Исследование нелинейного оптического и транспортного отклика полупроводников и полупроводниковых наносистем является мощным инструментом изучения деталей энергетического спектра и кинетических процессов [61, 138–141]. Этот раздел посвящён обзору базовых эффектов нелинейной оптики на экситонах в монослоях дихалькогенидов переходных металлов и их связи с тонкой структурой экситонных состояний.

5.1. Двухфотонное поглощение

Одним из простейших нелинейных оптических эффектов является двухфотонное поглощение, в ходе которого полупроводником поглощаются два фотона, и кристалл оказывается в возбуждённом состоянии. В рамках феноменологического подхода двухфотонное поглощение можно отнести к нелинейным эффектам третьего порядка по комплексной амплитуде E_ω падающего на образец электромагнитного поля [138, 141]:

$$P_{\omega,i} = \chi_{ijkl}^{(3)} E_{\omega,j} E_{-\omega,k} E_{\omega,l} + \text{с.с.} \quad (52)$$

Здесь индексы $i, j, k, l = x, y, z$ обозначают декартовы компоненты, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ — соответствующая нелинейная восприимчивость, с.с. — комплексно-сопряжённый вклад, при этом диэлектрическая поляризация \mathbf{P}_ω и электрическое поле \mathbf{E}_ω определены в комплексном

виде согласно

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{P}_\omega \exp(-i\omega t) + \mathbf{P}_{-\omega} \exp(i\omega t), \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_\omega \exp(-i\omega t) + \mathbf{E}_{-\omega} \exp(i\omega t). \end{aligned}$$

В дальнейшем мы пренебрегаем эффектами пространственной дисперсии, т.е. наличием у электрического поля и поляризации координатной зависимости. В экситонной области спектра это законно при условии, что волновой вектор света q мал по сравнению с обратным боровским радиусом экситона и с обратной постоянной решётки, за исключением, быть может, узкой области вблизи самого резонанса [56, 142].

Обычно двухфотонное поглощение на экситонах в полупроводниках изучают в режиме, когда суммарная энергия квантов света $2\hbar\omega$ близка к энергии возбуждения какого-либо экситонного состояния. Для того чтобы экситонное состояние было активно в двухфотонном поглощении, его волновая функция должна преобразовываться как какая-либо квадратичная комбинация полей $E_{\omega,i} E_{\omega,j}$. Напротив, для однофотонного поглощения волновая функция экситона должна преобразовываться как компонента вектора поля $E_{\omega,i}$. В центросимметричных кристаллах это накладывает требование альтернативного запрета: заданное состояние экситона активно либо в однофотонном, либо в двухфотонном процессе. В частности, в двухфотонном поглощении активны р-состояния экситона [86, 143]. Их возбуждение происходит в двухэтапном процессе, где в качестве промежуточных состояний выступают состояния в зоне проводимости или в валентной зоне. Матричный элемент двухфотонного возбуждения m -экситонов ($m = 2, 3, \dots$) рассчитывается в рамках двухзонной модели (3), и его можно записать в виде [69, 143]

$$M_{mp}^{(2,\pm)} = \langle \Psi_{mp}^\pm | \hat{V}_{ph}^{(2)} | 0 \rangle = \left(\frac{e}{\omega} \right)^2 \left(\mp \frac{i\gamma_3}{\hbar\omega\mu} \right) [\psi'_{mp}(0)]^* E_{\sigma^\pm}^2. \quad (53)$$

Здесь $|0\rangle$ обозначает основное состояние кристалла, $\hat{V}_{ph}^{(2)}$ — оператор двухфотонного перехода, индекс \pm обозначает долину, в которой рождается экситон, μ — приведённая масса электрона и дырки, E_{σ^\pm} — циркулярно поляризованные компоненты падающего поля, $\psi'_{mp}(0)$ обозначает производную радиальной функции m -состояния по координате относительного движения ρ (ср. с (40)). При выводе формулы (53) считается, что частота света $\omega \approx E_g/2\hbar$ и пренебрегается энергией связи экситона по сравнению с $\hbar\omega$.

При двухфотонном поглощении рождаются р-экситоны, преобразующиеся по представлению Γ_6 (см. раздел 3.4): в случае σ^+ -поляризованного света — $2p_+$ -экситон в долине \mathbf{K}_+ , а в случае σ^- -поляризованного света — $2p_-$ -экситон в долине \mathbf{K}_- . Схематическое изображение этого процесса приведено на рис. 15а: при поглощении первого фотона происходит возбуждение $1s$ -экситона за счёт межзонного матричного элемента оператора скорости γ_3 , а второй фотон вызывает переходы между $1s$ - и $2p$ -состояниями экситона за счёт оператора скорости $\hbar k_\pm/\mu$ внутри зоны.

Измерения фотолюминесценции при двухфотонном поглощении [40, 65, 144] позволяют экспериментально оценить энергетический зазор между $1s$ - и $2p$ -экситонами в монослоях MX_2 , а также исследовать детали генерации

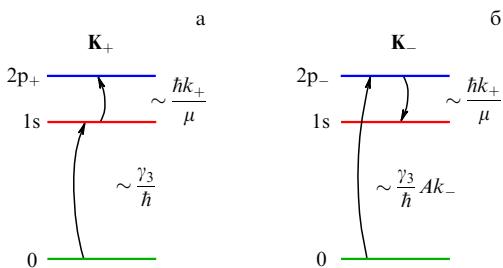


Рис. 15. (В цвете онлайн.) Схематическое изображение двухфотонного поглощения в монослоях MX_2 . При поглощении двух σ^+ -поляризованных фотонов рождается экситон $2p_+$ в долине K_+ (а) и экситон $1s$ в долине K_- (б). Рядом с переходами указаны соответствующие матричные элементы оператора скорости.

долинной когерентности экситонов и экситон-фононного взаимодействия.

Особенность монослоёв дихалькогенидов переходных металлов заключается в том, что эти системы нецентросимметричны и допускают, как обсуждалось в разделе 3.4, смешивание экситонных состояний разной чётности. Поэтому в двухфотонном поглощении могут участвовать и s-экситоны. Квадратичная комбинация полей $E_{\omega,i} E_{\omega,j}$, лежащих в плоскости монослоя, преобразуется по приведенному представлению $\Gamma_6 \times \Gamma_6 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6$, которое содержит Γ_6 — представление, по которому преобразуются компоненты $E_{\omega,i}$. Отсюда следует, что в двухфотонном поглощении могут участвовать и s-экситоны, при этом поглощение двух σ^+ (σ^-) фотонов эквивалентно поглощению одного σ^- (σ^+) фотона.

Микроскопически s-экситоны могут возбуждаться за счёт двухфотонных переходов, протекающих через далёкие зоны $c+2$ и $v-3$. Соответствующий вклад в матричный элемент возбуждения ns-экситона имеет вид:

$$M_{ns}^{(2,\pm)} = \left(\frac{e}{\omega}\right)^2 \frac{\gamma_3}{\hbar^2} A \psi_{ns}^*(0) E_{\sigma^\mp}^2, \quad (54)$$

где параметр A , определённый в (7), отвечает за отсутствие центра инверсии. На языке экситонов такой двухэтапный процесс соответствует рождению 2p-экситона за счёт линейных по \mathbf{k} членов в матричном элементе оператора скорости $\sim \gamma_3 A k_\pm / \hbar$ (см. формулу (6)) и его дальнейшему переходу в состояние $1s$ (см. схему на рис. 15б). Этот же процесс можно описать как двухэтапный переход с промежуточными состояниями в далёких зонах $c+2$ и $v-3$. Анализ, выполненный в [69], показывает, что существует ещё один вклад в матричный элемент двухфотонного поглощения на s-экситоне, связанный со смешиванием s- и p-экситонов в разных долинах (см. раздел 3.4). Смешивание 1s- и mp-экситонов, описываемое параметрами β_{1m} (ср. с (37)), приводит к вкладу в матричный элемент двухфотонного возбуждения 1s-экситона $\sim \beta_{1m}/(E_{1s} - E_{mp}) M_{mp}^{(2,\pm)}$.

Ещё одна экспериментально исследуемая конфигурация двухфотонного поглощения в монослоях дихалькогенидов переходных металлов реализуется, когда $\hbar\omega$ близка к энергии возбуждения экситона. В таком случае промежуточное состояние в двухфотонном процессе оказывается реальным, а эффективность двухфотонного поглощения многократно возрастает по сравнению с нерезонансным процессом. Этот эффект может быть

ответственным за суммирование квантов излучения (upconversion) в монослоях WSe_2 , наблюдаемое в экспериментах [145].

В заключение этого раздела отметим, что, как и во многих полупроводниках, в монослоях MX_2 ожидается линейно-циркулярный дихроизм многофотонного поглощения [146–148]. Например, в пренебрежении переходами через далёкие зоны $v-3$ и $c+2$ коэффициент трёхфотонного поглощения конечен в линейной поляризации, а в циркулярной поляризации обращается в нуль.

5.2. Генерация второй гармоники

Одновременная оптическая активность экситонов в монослоях дихалькогенидов переходных металлов в одно- и двухфотонных процессах приводит к эффективной генерации второй оптической гармоники [69, 149–151]. Феноменологически этот эффект при нормальном падении света на монослой точечной симметрии D_{3h} описывается соотношением [40, 69, 141, 152, 153]

$$P_x^{(2\omega)} = 2\chi^{(2)} E_x E_y, \quad P_y^{(2\omega)} = \chi^{(2)} (E_x^2 - E_y^2), \quad (55)$$

где $\chi^{(2)}$ — единственная ненулевая компонента нелинейной восприимчивости второго порядка. Микроскопически генерация второй гармоники возникает в результате возбуждения экситона в двухфотонном процессе и его последующей рекомбинации с испусканием фотона. Микроскопическая теория, построенная в [69], показывает, что основной вклад в генерацию второй гармоники вносит $1s$ -экситонное состояние. Для механизма этого эффекта, связанного с двухфотонным возбуждением $1s$ -экситона, показанным на рис. 15б, выражение для резонансного вклада в $\chi^{(2)}$ может быть представлено в виде [69]

$$\chi_{1s}^{(2)} = -\frac{e^3 |\psi_{1s}(0)|^2}{\omega^2 \omega_{1s}} A \left(\frac{\gamma_3}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2\omega - \omega_{1s} + i\Gamma_{1s}}, \quad (56)$$

где Γ_{1s} — затухание экситона, ω_{1s} — частота возбуждения $1s$ -экситона, параметр A введён в (7). Таким образом, восприимчивость второго порядка имеет резонанс при $\omega = \omega_{1s}/2$, когда вещественная часть знаменателя в (56) обращается в нуль. Интересно, что в рамках этого же механизма нелинейный отклик второго порядка на p-экситонах имеет малость $\sim E_{np}/E_g$, где E_{np} — энергия связи p-экситона с главным квантовым числом n .

Экспериментально генерация второй оптической гармоники на экситонах в монослоях дихалькогенидов переходных металлов исследовалась в ряде работ [40, 154, 155]. На рисунке 16 представлены экспериментальные данные по спектру возбуждения второй гармоники из работ [40, 69], где изучалось усиление генерации второй гармоники на экситонных резонансах в монослое WSe_2 . В этом образце 2s- и 2p-экситонные состояния неразличимы в спектре сигнала второй гармоники, несмотря на то что расчёт в рамках модели экранированного кулоновского взаимодействия (раздел 3) предсказывает их расщепление, равное ~ 10 мэВ. Анализ экспериментальных данных показывает, что основной вклад в генерацию второй гармоники вносит $1s$ -экситонное состояние, интегрально его вклад превышает вклад от 2s/2p-состояний примерно на порядок. Это согласуется с модельными предсказаниями изложенной выше

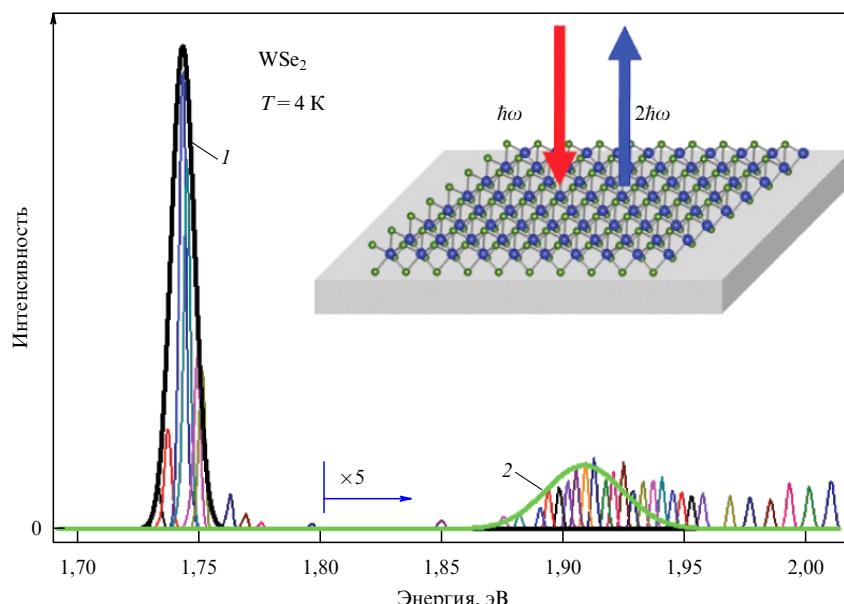


Рис. 16. (В цвете онлайн.) Спектр генерации второй гармоники в зависимости от удвоенной энергии кванта падающего на образец излучения. Узкие пики показывают спектры, измеренные при различных (дискретных) частотах возбуждения. Сплошные чёрные (1) и зелёные (2) кривые показывают результаты подгонки гауссовыми функциями, соответствующими профилям переходов на 1s-2s/2p-экзитонах. Интенсивность при энергиях более 1,8 эВ умножена на 5. На вставке показана схема эксперимента. (Из работы [69].)

и в работе [69] микроскопической теории. Детальные экспериментальные и теоретические исследования генерации второй гармоники и других нелинейных оптических эффектов в монослоях дихалькогенидов переходных металлов являются одной из важных задач для будущих исследований электронных и оптических свойств таких систем.

6. Заключение

Физика двумерных полупроводниковых кристаллов, в частности дихалькогенидов переходных металлов, активно развивается. В настоящем обзоре дано описание основных экзитонных свойств, общих для монослоёв MoS₂, MoSe₂, WS₂ и WSe₂, включая большие — порядка нескольких сотен миллиэлектронвольт — энергии связи экзитона, отклонения экзитонной серии от водородоподобной, необычную тонкую структуру экзитонов и трионов, связанную с наличием двух долин в энергетическом спектре и спин-орбитальным расщеплением зон. В этих двумерных полупроводниках экзитоны и трионы играют определяющую роль в формировании оптических спектров и ярко проявляются в нелинейных оптических эффектах. Многие из явлений, описанных в обзоре, уже обнаружены экспериментально.

В качестве дальнейших перспективных направлений исследований можно выделить более подробное изучение тонкой структуры и эффектов смешивания экзитонных состояний, изучение экзитонного транспорта [156] и физики экзитонных поляритонов в ван-дер-ваальсовых структурах с микрорезонаторами [157–159]. По этим направлениям имеется ряд пионерских результатов, однако детальные исследования пока отсутствуют. Кроме того, интересными и открытыми, на наш взгляд, являются вопросы о деталях отличий экзитонных эффектов в схожих, на первый взгляд, двумерных полупроводниках на основе молибдена и вольфрама.

Авторы благодарны Т. Аману, Г. Вангу, Л.Е. Голубу, Е.Л. Ивченко, Кс. Мари, М. Семиной, А. Черникову и Б. Урбажеку за полезные обсуждения. Работа частично поддержана грантом РНФ 14-12-01067.

Список литературы

- Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
- Novoselov K S et al. *Nature* **438** 197 (2005)
- Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
- Лозовик Ю Е, Меркулова С П, Соколик А А *УФН* **178** 757 (2008); Lozovik Yu E, Merkulova S P, Sokolik A A *Phys. Usp.* **51** 727 (2008)
- Морозов С В, Новоселов К С, Гейм А К *УФН* **178** 776 (2008); Morozov S V, Novoselov K S, Geim A K *Phys. Usp.* **51** 744 (2008)
- Фальковский Л А *УФН* **178** 923 (2008); Falkovsky L A *Phys. Usp.* **51** 887 (2008)
- Novoselov K S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
- Li L et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 372 (2014)
- Geim A K, Grigorieva I V *Nature* **499** 419 (2013)
- Frindt R F *J. Appl. Phys.* **37** 1928 (1966)
- Wilson J A, Yoffe A D *Adv. Phys.* **18** 193 (1969)
- Yoffe A D, in *Festkörperprobleme 13* (Advances in Solid State Physics, Vol. 13, Ed. H J Queisser) (Berlin: Springer, 1973) p. 1
- Mak K F et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805 (2010)
- Splendiani A et al. *Nano Lett.* **10** 1271 (2010)
- Kolobov A, Tominaga J *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides* (Berlin: Springer, 2016)
- Чернозатонский Л А, Артиух А А *УФН* **188** 3 (2018); Chernozatonskii L A, Artyukh A A *Phys. Usp.* **61** 2 (2018)
- Courtade E et al. *Phys. Rev. B* **96** 085302 (2017)
- Kormányos A et al. *Phys. Rev. B* **88** 045416 (2013)
- Kośmider K, González J W, Fernández-Rossier J *Phys. Rev. B* **88** 245436 (2013)
- Liu G-B et al. *Phys. Rev. B* **88** 085433 (2013)
- Mak K F et al. *Science* **344** 1489 (2014)
- Mak K F et al. *Nature Nanotechnol.* **7** 494 (2012)
- Cao T et al. *Nature Commun.* **3** 887 (2012)
- Sallen G et al. *Phys. Rev. B* **86** 081301(R) (2012)
- Zeng H et al. *Nature Nanotechnol.* **7** 490 (2012)
- Xiao D et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802 (2012)
- Chernikov A et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 076802 (2014)

28. He K et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 026803 (2014)
29. Ugeda M M et al. *Nature Mater.* **13** 1091 (2014)
30. Berkelbach T C, Hybertsen M S, Reichman D R *Phys. Rev. B* **88** 045318 (2013)
31. Mak K F et al. *Nature Mater.* **12** 207 (2013)
32. Courtade E et al., arXiv:1705.02110
33. Shi H et al. *Phys. Rev. B* **87** 155304 (2013)
34. Koster G F et al. *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (Cambridge, Mass.: M.I.T. Press, 1963)
35. Wang G et al. *Nature Commun.* **6** 10110 (2015)
36. Komasa H-P, Krasheninnikov A V *Phys. Rev. B* **86** 241201(R) (2012)
37. Qiu D Y, da Jornada F H, Louie S G *Phys. Rev. Lett.* **111** 216805 (2013)
38. Molina-Sánchez A et al. *Phys. Rev. B* **88** 045412 (2013)
39. Fang S et al. *Phys. Rev. B* **92** 205108 (2015)
40. Wang G et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 097403 (2015)
41. Molina-Sánchez A, Hummer K, Wirtz L *Surf. Sci. Rep.* **70** 554 (2015)
42. Cappelluti E et al. *Phys. Rev. B* **88** 075409 (2013)
43. Ridolfi E et al. *J. Phys. Condens. Matter* **27** 365501 (2015)
44. Rostami H et al. *Phys. Rev. B* **92** 195402 (2015)
45. Rybkovskiy D V, Gerber I C, Durnev M V *Phys. Rev. B* **95** 155406 (2017)
46. Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R *J. Appl. Phys.* **89** 5815 (2001)
47. Wang G et al. *2D Mater.* **2** 034002 (2015)
48. Frenkel J *Phys. Rev.* **37** 17 (1931)
49. Frenkel J *Phys. Rev.* **37** 1276 (1931)
50. Wannier G H *Phys. Rev.* **52** 191 (1937)
51. Mott N F *Proc. R. Soc. Lond. A* **167** 384 (1938)
52. Гросс Е Ф, Карпьев Н А *ДАН СССР* **84** 261 (1952)
53. Рытова Н С *Вестн. МГУ. Сер. физ.* (3) 30 (1967); Rytova N S *Moscow Univ. Phys. Bull.* **22** (3) 18 (1967)
54. Келдыш Л В *Письма в ЖЭТФ* **29** 716 (1979); Keldysh L V *JETP Lett.* **29** 658 (1979)
55. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1992); Пер. на англ.: Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004)
56. Агранович В М, Гинзбург В Л *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (М.: Наука, 1965); Пер. на англ. яз.: Agranovich V M, Ginzburg V G *Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons* (Berlin: Springer-Verlag, 1984)
57. Cudazzo P, Tokatly I V, Rubio A *Phys. Rev. B* **84** 085406 (2011)
58. Rashba E I, Sturge M D (Eds) *Excitons* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 2) (Amsterdam: North-Holland, 1982)
59. Glutsch S G *Excitons in Low-Dimensional Semiconductors* (Berlin: Springer-Verlag, 2004)
60. Ivchenko E L, Pikus G E *Superlattices and other Heterostructures* (Berlin: Springer, 1997)
61. Ivchenko E L *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures* (Harrow, UK: Alpha Science, 2005)
62. Bir G L, Pikus G E *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (New York: Wiley, 1974)
63. Glazov M M et al. *Phys. Status Solidi B* **252** 2349 (2015)
64. Бир Г, Пикиус Г *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М.: Наука, 1972)
65. Ye Z et al. *Nature* **513** 214 (2014)
66. Stier A V et al. *Nano Lett.* **16** 7054 (2016)
67. Lin Y et al. *Nano Lett.* **14** 5569 (2014)
68. Wu F, Qu F, MacDonald A H *Phys. Rev. B* **91** 075310 (2015)
69. Glazov M M et al. *Phys. Rev. B* **95** 035311 (2017)
70. Wang G et al. *Phys. Rev. Lett.* **119** 047401 (2017)
71. Denisov M M, Makarov V P *Phys. Status Solidi B* **56** 9 (1973)
72. Echeverry J P et al. *Phys. Rev. B* **93** 121107(R) (2016)
73. Qiu D Y, Cao T, Louie S G *Phys. Rev. Lett.* **115** 176801 (2015)
74. Dery H, Song Y *Phys. Rev. B* **92** 125431 (2015)
75. Zhang X-X et al. *Phys. Rev. Lett.* **115** 257403 (2015)
76. Arora A et al. *Nanoscale* **7** 10421 (2015)
77. Withers F et al. *Nano Lett.* **15** 8223 (2015)
78. Slobodeniuk A O, Basko D M *2D Mater.* **3** 035009 (2016)
79. Glazov M M et al. *Phys. Rev. B* **89** 201302(R) (2014)
80. Yu H et al. *Nature Commun.* **5** 3876 (2014)
81. Yu T, Wu M W *Phys. Rev. B* **89** 205303 (2014)
82. Maiale M, de Andrade e Silva E, Sham L J *Phys. Rev. B* **47** 15776 (1993)
83. Ivchenko E L *Phys. Status Solidi A* **164** 487 (1997)
84. Гупалов С В, Ивченко Е Л, Кавокин А В *ЖЭТФ* **113** 703 (1998); Goupalov S V, Ivchenko E L, Kavokin A V *JETP* **86** 388 (1998)
85. Dyakonov M I (Ed.) *Spin Physics in Semiconductors* (Berlin: Springer-Verlag, 2008)
86. Berkelbach T C, Hybertsen M S, Reichman D R *Phys. Rev. B* **92** 085413 (2015)
87. Srivastava A, Imamoğlu A *Phys. Rev. Lett.* **115** 166802 (2015)
88. Zhou J et al. *Phys. Rev. Lett.* **115** 166803 (2015)
89. Berghäuser G, Knorr A, Malic E *2D Mater.* **4** 015029 (2017)
90. Lampert M A *Phys. Rev. Lett.* **1** 450 (1958)
91. Stébé B, Ainane A *Superlatt. Microstruct.* **5** 545 (1989)
92. Kheng K et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 1752 (1993)
93. Finkelstein G, Shtrikman H, Bar-Joseph I *Phys. Rev. B* **53** R1709 (1996)
94. Thilagam A *Phys. Rev. B* **55** 7804 (1997)
95. Сергеев Р А, Сурис Р А *ФТТ* **43** 714 (2001); Sergeev R A, Suris R A *Phys. Solid State* **43** 746 (2001)
96. Ross J S et al. *Nature Commun.* **4** 1474 (2013)
97. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1989); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)
98. Ganchev B et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 107401 (2015)
99. Szyniszewski M et al. *Phys. Rev. B* **95** 081301(R) (2017)
100. Sergeev R A, Suris R A *Phys. Status Solidi B* **227** 387 (2001)
101. Jones A M et al. *Nature Phys.* **12** 323 (2016)
102. Plechinger G et al. *Nature Commun.* **7** 12715 (2016)
103. Danovich M, Zólyomi V, Fal'ko V I *Sci. Rep.* **7** 45998 (2017)
104. Suris R A et al. *Phys. Status Solidi B* **227** 343 (2001)
105. Suris R A, in *Optical Properties of 2D Systems with Interacting Electrons* (NATO Science Series, Ser. II, Vol. 119, Eds W J Ossau, R A Suris) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2003) p. 111
106. Efimkin D K, MacDonald A H *Phys. Rev. B* **95** 035417 (2017)
107. Sidler M et al. *Nature Phys.* **13** 255 (2017)
108. Li Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 266804 (2014)
109. Srivastava A et al. *Nature Phys.* **11** 141 (2015)
110. Avizazian G et al. *Nature Phys.* **11** 148 (2015)
111. Stier A V et al. *Nature Commun.* **7** 10643 (2016)
112. Cadiz F et al. *Phys. Rev. X* **7** 021026 (2017)
113. Jones A M et al. *Nature Nanotechnol.* **8** 634 (2013)
114. Lagarde D et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 047401 (2014)
115. Zhu C R et al. *Phys. Rev. B* **90** 161302(R) (2014)
116. Wang G et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 187401 (2016)
117. Tokman M, Wang Y, Belyanin A *Phys. Rev. B* **92** 075409 (2015)
118. Meier F, Zakharchenya B (Eds) *Optical Orientation* (Amsterdam: Horth-Holland, 1984); Пер. на русск. яз.: Захарченя Б П, Майер Ф (Ред.) *Оптическая ориентация* (Л.: Наука, 1989)
119. Maialle M Z *Phys. Rev. B* **61** 10877 (2000)
120. Lhuillier C, Laloe F J. *Phys. France* **43** 197 (1982)
121. Lhuillier C, Laloe F J. *Phys. France* **43** 225 (1982)
122. Glazov M M et al. *Solid State Commun.* **134** 117 (2005)
123. Krizhanovskii D N et al. *Phys. Rev. B* **73** 073303 (2006)
124. Глазов М М *ФТТ* **54** 3 (2012); Glazov M M *Phys. Solid State* **54** 1 (2012)
125. Дьяконов М И, Перель В И *ФТТ* **13** 3581 (1971); Dyakonov M I, Perel' V I *Sov. Phys. Solid State* **13** 3023 (1972)
126. Poellmann C et al. *Nature Mater.* **14** 889 (2015)
127. Robert C et al. *Phys. Rev. B* **93** 205423 (2016)
128. Sun D et al. *Nano Lett.* **14** 5625 (2014)
129. Mouris S et al. *Phys. Rev. B* **90** 155449 (2014)
130. Yu Y et al. *Phys. Rev. B* **93** 201111(R) (2016)
131. Hoshi Y et al. *Phys. Rev. B* **95** 241403(R) (2017)
132. Moody G et al. *Nature Commun.* **6** 8315 (2015)
133. Selig M et al. *Nature Commun.* **7** 13279 (2016)
134. Plechinger G et al., arXiv:1404.7674
135. McCormick E J et al. *2D Mater.* **5** 011010 (2016)
136. Dey P et al. *Phys. Rev. Lett.* **119** 137401 (2017)

137. Singh A et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 257402 (2016)
138. Белиничев В И, Стурман Б И УФН **130** 415 (1980); Belinicher V I, Sturman B I Sov. Phys. Usp. **23** 199 (1980)
139. Bloembergen N *Nonlinear Optics* 4th ed. (Singapore: World Scientific, 1996)
140. Ganichev S D, Prettl W *Intense Terahertz Excitation of Semiconductors* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2006)
141. Glazov M M, Ganichev S D *Phys. Rep.* **535** 101 (2014)
142. Рамба Э И, Стердж М Д (Ред.) *Экситоны* (М.: Наука, 1985)
143. Mahan G D *Phys. Rev.* **170** 825 (1968)
144. Wang G et al. *Phys. Rev. Lett.* **115** 117401 (2015)
145. Manca M et al. *Nature Commun.* **8** 14927 (2017)
146. Ивченко Е Л, Перлин Е Ю ФТТ **15** 2781 (1973); Ivchenko E L, Perlin E Yu Sov. Phys. Solid State **15** 1850 (1974)
147. Арифжанов С Б, Ивченко Е Л ФТТ **17** 81 (1975); Arifzhanov S B, Ivchenko E L Sov. Phys. Solid State **17** 46 (1975)
148. Данишевский А М, Кочегаров С Ф, Субашиев В К ЖЭТФ **70** 158 (1976); Danishevskii A M, Kochegarov S F, Subashiev V K JETP **43** 83 (1976)
149. Pedersen T G, Cornean H D *Europhys. Lett.* **78** 27005 (2007)
150. Trolle M L, Seifert G, Pedersen T G *Phys. Rev. B* **89** 235410 (2014)
151. Grüning M, Attaccalite C *Phys. Rev. B* **89** 081102(R) (2014)
152. Golub L E et al. *Phys. Rev. B* **84** 195408 (2011)
153. Golub L E, Tarasenko S A *Phys. Rev. B* **90** 201402(R) (2014)
154. Trolle M L et al. *Phys. Rev. B* **92** 161409(R) (2015)
155. Seyler K L et al. *Nature Nanotechnol.* **10** 407 (2015)
156. Rivera P et al. *Science* **351** 688 (2016)
157. Liu X et al. *Nature Photon.* **9** 30 (2015)
158. Dufferwiel S et al. *Nature Commun.* **6** 8579 (2015)
159. Lundt N et al. *Nature Commun.* **7** 13328 (2016)

Excitons and trions in two-dimensional semiconductors based on transition metal dichalcogenides

M.V. Durnev, M.M. Glazov

Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: glazov@coherent.ioffe.ru

Theoretical and experimental results on excitonic effects in monomolecular layers of transition metal dichalcogenides are reviewed. These two-dimensional semiconductors exhibit a direct band gap of about 2 eV at the Brillouin zone edges, and the binding energies of their neutral and charged excitons are in the range of hundreds and tens of millielectronvolts, respectively. This implies that the electron-hole complexes determine the optical properties of transition metal dichalcogenide monolayers. Topics discussed in this review include the band structure details needed to understand the excitonic effects in these materials, the structure and fine structure of excitons and trions, the features of the spin and valley dynamics of Coulomb complexes, and the ways how neutral and charged excitons manifest themselves in linear and nonlinear optical effects.

Keywords: transition metal dichalcogenides monolayers, Coulomb interaction, exchange interaction, exciton, trion, spin dynamics, valley dynamics, optical orientation, two-photon absorption, second harmonic generation, Zeeman effect

PACS numbers: **71.35.-y**, **73.20.Mf**, **78.67.-n**

Bibliography — 159 references

Received 4 July 2017, revised 14 July 2017

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **188** (9) 913–934 (2018)

Physics – Uspekhi **61** (9) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.07.038172>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.07.038172>