03,08

Короткодействующая примесь в монослое дихалькогенидов переходных металлов

© Р.З. Витлина, Л.И. Магарилл, А.В. Чаплик

Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, Новосибирск, Россия

E-mail: ritta@isp.nsc.ru; chaplik@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 23 июля 2025 г.
В окончательной редакции 24 июля 2025 г.
Принята к публикации 24 июля 2025 г.

Теоретически исследованы электронные характеристики короткодействующего примесного центра в монослое дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ). Найдены энергии связанных состояний, сечение рассеяния электронов на центре и вероятность фотоионизации примесного состояния. Найден коэффициент долинной селективности переходов примесь–зона.

Ключевые слова: дихалькогениды переходных металлов, короткодействующая примесь, транспортное сечение, фотоионизация.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61314.210-25

1. Введение

Двумерная электронная система — монослой ДХПМ — интересна особенностью своей зонной структуры. Присутствие двух неэквивалентных долин, в каждой из которых имеется ненулевой суммарный момент количества движения, порождает ряд необычных физических эффектов, которые исследовались во многих теоретических и экспериментальных работах [1–6]. Существенно меньшее внимание уделено в литературе влиянию упомянутых особенностей зонного спектра монослоев ДХПМ на процессы, связанные с присутствием примесей в системе. Между тем эти процессы также имеют отличие от аналогичных явлений в обычных полупроводниках, и эти отличия доступны экспериментальному обнаружению.

В предлагаемой статье мы рассматриваем спектр примесных состояний на короткодействующем центре, фотоионизацию такого центра, т.е. переходы примесь–зона, и рассеяние электронов на примеси, определяющее вклад примесей в сопротивление монослоя. Мы описываем электроны в монослое ДХПМ принятой в литературе двухзонной моделью [7] с учетом спин-орбитального (СО) расщепления зон:

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} \Delta/2 + \lambda_c \sigma\tau & \gamma(\tau\hat{k}_x - i\hat{k}_y) \\ \gamma(\tau\hat{k}_x + i\hat{k}_y) & -\frac{\Delta}{2} + \lambda_v \sigma\tau \end{vmatrix}, \qquad (1)$$

где $\hat{\mathbf{k}}$ — оператор 2D импульса электрона, $\sigma = \pm 1$ — спиновое число, $\tau = \pm 1$ — номер долины, $2\lambda_v$, $2\lambda_c$ — спиновые расщепления в валентной зоне и в зоне проводимости, γ — межзонная скорость, Δ — ширина запрещенной зоны без учета СО (здесь и далее $\hbar = 1$).

Все дальнейшее относится к точно решаемой модели потенциала $U(r)$ примесного центра — круглая потенциальная яма радиуса a, глубины V_0. В цилиндрических координатах компоненты спинорной волновой функции гамильтониана (1) имеют вид $\psi_1 = R_1(r)e^{im\varphi}$, $\psi_2 = R_2(r)e^{i(m+\tau)\varphi}$, где радиальные функции удовлетворяют системе уравнений:

$$R_1(r)\big[dc - E + U(r)\big] - i\gamma\left[\frac{m+\tau}{r}R_2(r) + \tau R_2'(r)\right] = 0,$$

$$i\gamma\left[\frac{m}{r}R_1(r) - \tau R_1'\right] - R_2(r)\big[dv + E - U(r)\big] = 0. \qquad (2)$$

Здесь $d = \Delta/2$, штрих означает дифференцирование по r. Для спиноров ($R = (R_1,\ R_2)$) связанных в яме состояний имеем:

$$R(r) = \left(J_m(qr),\ \frac{i\gamma q J_{m+\tau}(qr)}{dv + E + V_0}\right) \quad (r < a)$$

$$R(r) = \left(K_m(r\kappa_0),\ K_{m+\tau}(r\kappa_0)\frac{i\gamma\kappa_0\tau K_{m+\tau}(r\kappa_0)}{dv + E}\right) \quad (r > a), \qquad (3)$$

где J_m и K_m — функции Бесселя и МакДональда. В (2) и (3) введены обозначения:

$$dc = d + \lambda_c\nu, \quad dv = d - \lambda_v\nu; \quad \nu = \pm 1;$$

$$(\gamma q)^2 = (E - dc + V_0)(E + dv + V_0);$$

$$(\gamma\kappa_0)^2 = (dc - E)(dv + E).$$

Сшивая спиноры в точке $r = a$, находим дисперсионное уравнение для энергий связанных уровней $E_m(\sigma, \tau)$:

$$\frac{J_m(qa)(E + dv + V_0)}{qJ_{m+\tau}(qa)} = \frac{K_m(\kappa_0 a)(E + dv)}{\tau\kappa_0 K_{m+\tau}(\kappa_0 a)}. \qquad (4)$$

Из свойств цилиндрических функций следует, что спектр связанных состояний характеризуется симметрией $E_m(\sigma, \tau) = E_{-m}(-\sigma, -\tau)$, т.е. все уровни двукратно вырождены.

Численный расчет для MoS_2 при $a = 5$ Å, $V_0 = 0.5$ eV дает два уровня с моментом $m = 0$ в каждой долине, отличающихся проекцией спина (квантового числа σ). Энергии связи этих уровней равны 72 meV и 83 meV. Расщепление по спину в каждой долине при заданном τ равно расщеплению по долинному индексу τ для каждого значения проекции спина σ.

Все предыдущее относится к примеси электрического типа, которая притягивает электроны и отталкивает дырки. В двухзонной ситуации возможна и примесь иного типа, например структурный дефект или глубокая ловушка, притягивающая и электроны и дырки (центр рекомбинации). В этом случае потенциал примеси входит в гамильтониаг в виде $U(r)\sigma_z$. Расчет для MoS_2 показывает небольшое отличие энергий связи от рассмотренного выше случая: 53 meV и 63 meV.

2. Упругое рассеяние

Для нахождения сечения рассеяния необходимо иметь решение системы уравнений (2), которое на бесконечности состоит из плоской волны со спинорной амплитудой (падающие частицы) и суперпозиции расходящихся цилиндрических волн с различными моментами m. Коэффициенты суперпозиции, как и в случае обычной шредингеровской задачи рассеяния, подбираются так, чтобы в разности точного решения и спинорной плоской волны сократились все члены со сходящимися волнами. Если выбрать спинорную плоскую волну нормированной на единичный поток (оператор тока в рассматриваемой задаче есть $\hat{\mathbf{v}} = \gamma\boldsymbol{\sigma}_\tau = \gamma(\tau\sigma_x, \sigma_y)$), то квадрат модуля спинорной амплитуды рассеяния $\hat{f}(\phi)$ даст сразу дифференциальное сечение рассеяния в направлении ϕ. Опуская длинную, но вполне очевидную выкладку, приведем результат:

$$\hat{f} = \begin{vmatrix} f_1 \\ f_2 \end{vmatrix} = \sum_m \left(\frac{e^{-i\pi/4}}{2\sqrt{\pi\gamma\kappa}} \left(e^{2i\Phi_m} - 1\right) \begin{vmatrix} G\, e^{im\phi} \\ (\tau/G)\, e^{i(m+\tau)\phi} \end{vmatrix} \right), \tag{5}$$

где

$$\kappa = \sqrt{(E - dc)(E + dv)}/\gamma;$$

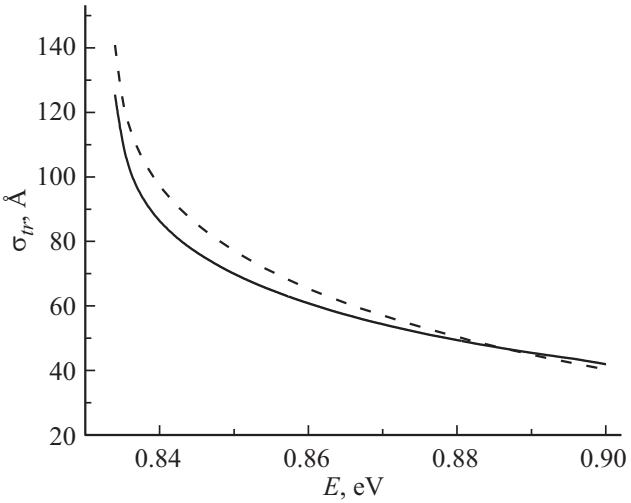
$$G = \left(\frac{E + dv}{E - dc}\right)^{1/4}; \quad e^{2i\Phi_m} = \frac{D_{1,m}}{D_{2,m}}. \tag{6}$$

Для $D_{1,m}$ и $D_{2,m}$ имеем:

$$D_{1,m} = -\frac{i\gamma\kappa}{E + dv} J_m(qa) H^{(2)}_{m+\tau}(\kappa a) - \frac{i\gamma q}{E + dv + V_0} J_{m+\tau}(qa) H^{(2)}_m(\kappa a); \tag{7}$$

$$D_{2,m} = D^*_{1,m}. \tag{8}$$

В билинейных комбинациях $f_1 f_2^*$ и $f_1^* f_2$ исчезает зависимость от явно входящего в формулы индекса τ, так что сечение зависит от долины только через комбинацию $\tau\sigma$, входящую в параметры dc и dv. При



Зависимость транспортного сечения от энергии. Сплошная кривая соответствует примесному потенциалу электрического типа, пунктирная — структурному дефекту.

вычислении полного транспортного сечения множитель $(1 - \cos(\phi))$ после интегрирования по углу оставляет в двойной сумме по m и m' лишь 3 члена: $m = m'$, $m = m' - 1$ и $m = m' + 1$, причем третий вклад сводится ко второму сдвигом индекса суммирования. Окончательно получаем:

$$\sigma_{tr} = \frac{2}{\kappa} \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \sin^2(\Phi_m - \Phi_{m-1}) \tag{9}$$

Записанная в таком виде формула (9) совпадает с результатом, полученным в [8] и [9] для обычного полупроводника, описываемого уравнением Шредингера, но определение фаз Φ_m, разумеется, отлично от случая ДХПМ.

Вдвое больший коэффициент перед суммой в [8,9] объясняется тем, у нас (9) относится к данной долине и данному значению спинового индекса σ, тогда как авторы [8,9] пренебрегли спиновым расщеплением и просто просуммировали по спину.

Как и в рассмотренном выше вопросе об энергии связанного состояния, замена электрического потенциала примеси на потенциал глубокой ловушки не приводит к драматическим изменениям в картине рассеяния, пока амплитуда V_0 остается меньше полуширины запрещенной зоны.

Результаты численного расчета зависимости транспортного сечения от энергии в MoS_2 для ямы с параметрами $V_0 = 0.5$ eV, $a = 5$ Å приведены на рисунке. Кривые показывают зависимость $\sigma_{tr}(E)$ для обоих типов потенциала при $\nu = +1$ (в этом случае пороговая энергия равна $d + \lambda_c$).

Отметим интересную особенность энергетической зависимости сечения рассеяния для двух типов примеси. В случае потенциала электрического типа его матричный элемент по невозмущенным волновым функциям

дается суммой интегралов, содержащих один верхние, а второй нижние компоненты спиноров начального и конечного состояний. А для примеси типа структурного дефекта получается разность таких же интегралов, поэтому модуль матричного элемента в последнем случае меньше. Это приводит к двум конкурирующим факторам. Во-первых, такой потенциал при тех же параметрах ямы слабее „держит" частицу, чем потенциал электрического типа, уровень энергии в нем более мелкий. Во-вторых, меньшая величина матричного элемента уменьшает возмущение волновой функции налетающей частицы, что ведет к ослаблению рассеяния. При малых энергиях более мелкий уровень усиливает резонансный эффект в рассеянии, и этот эффект оказывается сильнее, чем уменьшение модуля матричного элемента. С ростом энергии роль резонансного эффекта падает, и сечение рассеяния структурным дефектом становится меньше, чем в случае примеси электрического типа. Результатом описанной конкуренции является пересечение кривых на рисунке при некотором значении энергии E_c. В нашем примере E_c отстоит на $\sim 53\,\text{meV}$ от дна зоны проводимости.

3. Фотоионизация примесного центра

Рассмотрим переходы примесь–зона под действием циркулярно поляризованного излучения с вектором поляризации $\mathbf{e} = (1, i\xi)/\sqrt{2}$ ($\xi = \pm 1$ — индекс поляризации). Оператор взаимодействия с излучением в системе с гамильтонианом (1) дается выражением

$$\hat{H}_{int} = e\gamma \mathscr{A}_0 \hat{h}_{\tau,\xi} \mathrm{e}^{-i\omega t} + h.c.;$$

$$\hat{h}_{\tau,\xi} = \frac{1}{2}\left(\tau\sigma_x + i\xi\sigma_y\right) = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & \tau+\xi \\ \tau-\xi & 0 \end{bmatrix}, \qquad (10)$$

где $\mathscr{A}_0$ — амплитуда вектор-потенциала световой волны, $\xi = \pm 1$ для правой (левой) поляризации света.

Переходы между состояниями с определенным значением момента под действием циркулярно поляризованного излучения из состояния (E_0, m) в состояние (E, m') подчиняются правилу отбора по числу m, которое определяется только угловой частью волновой функции и поэтому не зависит от деталей поведения аксиально симметричного потенциала. При любом τ имеем $m' = m + \xi$. Числа τ и σ при оптическом переходе сохраняются. Но в случае фотоионизации связанного состояния конечная волновая функция должна иметь на бесконечности вид плоской волны с определенным импульсом. Строя по известным правилам спинор конечного состояния, мы получим суперпозицию волновых функций со всеми моментами m. Интегрирование с волновой функцией связанного уровня ($m = 0$) в матричном элементе перехода выделяет из всей суперпозиции только член с $m' = \xi$. Волновая функция состояния (E, m') должна асимптотически на больших расстояниях от центра переходить в суперпозицию плоской волны и сходящейся сферической волны, причем модули импульсов обеих волн соответствуют энергии конечного состояния $E = E_0 + \omega$ (ω — частота падающего излучения).

Вероятность процесса W равна сумме двух вкладов:

$$W = \frac{(1+\xi\tau)}{2} W_+ + \frac{(1-\xi\tau)}{2} W_-. \qquad (11)$$

Хотя все интегралы, определяющие W_+ и W_- берутся в замкнутом виде, возникающие выражения весьма громоздки. В (11) мы явно выделили круглыми скобками множители, несущие зависимость от поляризации излучения.

Представляет интерес пороговое поведение вероятности процесса при энергии фотона близкой к минимально возможной ω_c, где $\omega_c = d - E_0$. Это поведение описывается формулами:

$$W_+ = C_+(\omega - \omega_c), \quad W_- = C_-(\omega - \omega_c). \qquad (12)$$

Константы C_+ и C_- даются следующими выражениями:

$$C_+ = \left\{ \frac{\sqrt{d}(2V_0+d)[q_0\bar{q}a^2 J_0(\bar{q}a)J_1(q_0a) - q_0^2 a^2 J_0(q_0a)J_1(\bar{q}a)])}{\sqrt{2}(q_0^2-\bar{q}^2)(d+E_0+V_0)\times [d\bar{q}aJ_0(\bar{q}a)J_1(q_0a) + V_0 J_1(\bar{q}a)]} + \frac{\sqrt{d}\,K_2(\kappa_0 a)}{(d+E_0)\sqrt{2}} \right\}^2; \qquad (13)$$

$$C_- = \left\{ \frac{a\bar{q}J_0(q_0a)J_1(\bar{q}a) - J_0(\bar{q}a)J_1(q_0a)}{\sqrt{2d}(q_0^2-\bar{q}^2)J_0(\bar{q}a)} + \frac{a}{\sqrt{2d}\kappa_0 J_0(\bar{q}a)} K_1(\kappa_0 a) \right\}^2. \qquad (14)$$

Здесь введены обозначения:

$$q_0 = \sqrt{(E_0+V_0)^2 - d^2}/\gamma, \quad \kappa_0 = \sqrt{(d^2 - E_0^2)}/\gamma,$$

$$\bar{q} = \sqrt{(2V_0+d)V_0}/\gamma.$$

Неравенство этих констант означает селективность вероятности фотоионизации, причем ее энергетическая зависимость качественно отлична от аналогичной зависимости перехода зона–зона для свободного электрона. Последняя определяется отношением $s = W_+/W_-$, и в симметричной модели ($\Delta_c = \Delta_v = \Delta$) $s = [(\omega - \Delta)/(\omega + \Delta)]^2$, где ω — частота поглощенного фотона. Таким образом, в одной из долин поглощение стремится к нулю на пороге процесса. В нашем случае отношение W_+/W_- при приближении к порогу $\omega = \omega_c$ стремится к постоянной величине, которая для симметричной модели оказывается весьма близкой к единице. Приведем значения параметра селективности $s(V_0, a)$

для MoS_2 при нескольких значениях параметров потенциальной ямы (V_0 в электрон-вольтах, a в ангстремах): $s(0.5, 2.5) = 1.0009$; $s(0.5, 3) = 1.0102$; $s(0.5, 4) = 1.0776$; $s(0.5, 5) = 1.0918$; $s(0.4, 5) = 1.0917$; $s(0.3, 5) = 1.0544$; $s(0.2, 5) = 1.0127$.

Мы видим, что фотостимулированные переходы зона–зона, в которых сохраняется импульс электрона (переходы вертикальные), приводят к гораздо более выраженной долинной селективности процесса, чем переходы из состояния, в котором частица не имеет определенного импульса, а имеет определенный момент.

Таким образом, мы показали на примере монослоя ДХПМ, что в двухдолинной зонной структуре двумерная электронная система с дираковским спектром взаимодействует с примесью качественно аналогично обычной однодолинной ситуации, если речь идет о связанных состояниях на примеси или о рассеянии электронов на ней. Однако оптические эффекты, связанные с примесью, существенно отличаются от обычной ситуации: фотоионизация примесного центра обладает долинной селективностью, величина которой зависит от параметров примесного потенциала. Показано,что в переходах примесь-зона селективность существенно меньше, чем в межзонных переходах, в которых импульс электрона сохраняется.

Конфликт интересов

Авторы утверждают что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Kormanyos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zolyomi, N.D. Drummond, V. Falko. 2D Materials **2**, 022001 (2015).
[2] Felix Rose, M.O. Goerbig. Frederic Piechon. Phys. Rev. B **88**, 125438 (2013).
[3] G. Catarina, J. Have, Fernandez-Rossier, N.M.R. Peres. Phys. Rev. B **99**, 125405 (2019).
[4] V.V. Enaldiev. Phys.Rev. B, **96**, 235429 (2017).
[5] D. Oliveira, J. Fu, L.V. Lelovsky, A.C. Dias, F. Qu. Phys. Rev. B, **93**, 205422 (2016).
[6] F. Qu, A.C. Dias, J. Fu, L. Villegas-Lelovsky, D.L. Azevedo. Scientific Reports. **7**, 41044 (2017).
[7] Di Xiao, Gui-Bin Liu, Wanxiang Feng, Xiaodong Xu, Wang Yao. Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
[8] F. Stern, W.E. Howard. Phys. Rev. **163**, p. 816 (1967).
[9] М.Е. Портной. Письма в ЖТФ, **14**, 1252 (1988).

Редактор Т.Р. Василевская