

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 особенностю 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 различия 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:

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

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,  $\gamma$  — межзонная скорость,  $\Delta$  — 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:

$$R_1(r)[dc - E + U(r)] - i\gamma \left[ \frac{m + \tau}{r} R_2(r) + \tau R'_2(r) \right] = 0, \\ i\gamma \left[ \frac{m}{r} R_1(r) - \tau R'_1(r) \right] - R_2(r)[dv + E - U(r)] = 0. \quad (2)$$

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

$$R(r) = \left( J_m(qr), \frac{i\gamma q J_{m+\tau}(qr)}{dv + E + V_0} \right) \quad (r < a) \\ R(r) = \left( K_m(r\kappa_0), K_{m+\tau}(r\kappa_0) \frac{i\gamma \kappa_0 \tau K_{m+\tau}(r\kappa_0)}{dv + E} \right) \quad (r > a), \quad (3)$$

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

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

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

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

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

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

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  $a = 5 \text{ \AA}$ ,  $V_0 = 0.5 \text{ eV}$  дает два уровня с моментом  $m = 0$  в каждой долине, отличающихся проекцией спина (квантового числа  $\sigma$ ). Энергии связи этих уровней равны  $72 \text{ meV}$  и  $83 \text{ meV}$ . Расщепление по спину в каждой долине при заданном  $\tau$  равно расщеплению по долинному индексу  $\tau$  для каждого значения проекции спина  $\sigma$ .

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 гамильтониан в виде  $U(r)\sigma_z$ . Расчет для  $MoS_2$  показывает небольшое отличие энергий связи от рассмотренного выше случая:  $53 \text{ meV}$  и  $63 \text{ meV}$ .

## 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  $\phi$ . Опуская длинную, но вполне очевидную выкладку, приведем результат:

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

где

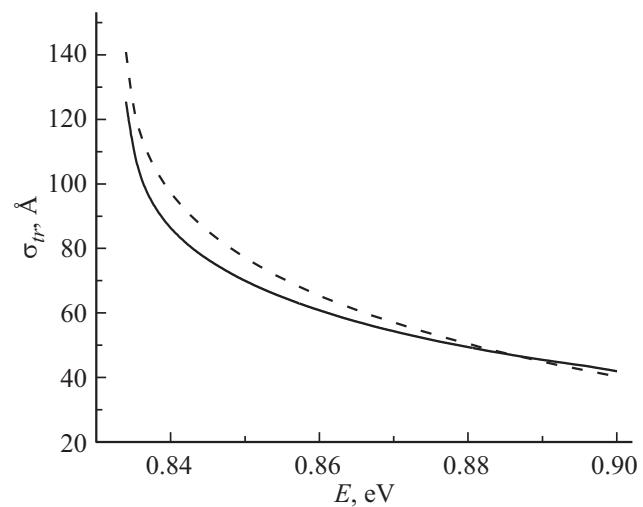
$$\kappa = \sqrt{(E - dc)(E + dv)}/\gamma; \\ G = \left( \frac{E + dv}{E - dc} \right)^{1/4}; \quad e^{2i\Phi_m} = \frac{D_{1,m}}{D_{2,m}}. \quad (6)$$

Для  $D_{1,m}$  и  $D_{2,m}$  имеем:

$$D_{1,m} = -\frac{i\gamma\kappa}{E + dv} J_m(qa) H_{m+\tau}^{(2)}(ka) \\ - \frac{i\gamma q}{E + dv + V_0} J_{m+\tau}(qa) H_m^{(2)}(ka); \quad (7)$$

$$D_{2,m} = D_{1,m}^*. \quad (8)$$

В билинейных комбинациях  $f_1 f_2^*$  и  $f_1^* f_2$  исчезает зависимость от явно входящего в формулы индекса  $\tau$ , 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:

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

Записанная в таком виде формула (9) совпадает с результатом, полученным в [8] и [9] для обычного полупроводника, описываемого уравнением Шредингера, но определение фаз  $\Phi_m$ , 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  $\sigma$ , 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  $V_0 = 0.5 \text{ eV}$ ,  $a = 5 \text{ \AA}$  приведены на рисунке. Кривые показывают зависимость  $\sigma_{tr}(E)$  для обоих типов потенциала при  $v = +1$  (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  $\sim 53$  мэВ 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

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

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

где  $\mathcal{A}_0$  — 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  $\tau$  имеем  $m' = m + \xi$ . Числа  $\tau$  и  $\sigma$  при оптическом переходе сохраняются. Но в случае фотоионизации связанных состояний 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 связанных 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  $E = E_0 + \omega$  ( $\omega$  — частота падающего излучения).

Вероятность процесса  $W$  равна сумме двух вкладов:

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

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  $\omega_c$ , где  $\omega_c = d - E_0$ . Это поведение описывается формулами:

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

Константы  $C_+$  и  $C_-$  даются следующими выражениями:

$$C_+ = \left\{ \frac{\sqrt{d}(2V_0 + d)[q_0\bar{q}a^2J_0(\bar{q}a)J_1(q_0a) - q_0^2a^2J_0(q_0a)J_1(\bar{q}a)]}{\sqrt{2}(q_0^2 - \bar{q}^2)(d + E_0 + V_0) \times [d\bar{q}aJ_0(\bar{q}a)J_1(q_0a) + V_0J_1(\bar{q}a)]} \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{d}K_2(\kappa_0a)}{(d + E_0)\sqrt{2}} \right\}^2; \quad (13)$$

$$C_- = \left\{ \frac{a\bar{q}J_0(q_0a)J_1(\bar{q}a) - J_0(\bar{q}a)J_1(q_0a)}{\sqrt{2d}(q_0^2 - \bar{q}^2)J_0(\bar{q}a)} \right. \\ \left. + \frac{a}{\sqrt{2d}\kappa_0J_0(\bar{q}a)}K_1(\kappa_0a) \right\}^2. \quad (14)$$

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  $\omega$  — 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