Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 8, с. 534 – 538

Электронный спектр и оптические свойства квантовых проволок ДХПМ

Р. З. Витлина[+1)], *Л. И. Магарилл*[+*1)], *А. В. Чаплик*[+*1)]

[+]*Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН им. А. В. Ржанова, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 27 августа 2019 г.
После переработки 29 августа 2019 г.
Принята к публикации 29 августа 2019 г.

Теоретически исследован энергетический спектр и оптическое поглощение в квантовой проволоке монослойных дихалькогенидов переходных металлов в форме прямолинейной полосы. Установлено существование критической ширины полосы, ниже которой исчезают состояния, аналогичные краевым с энергиями внутри запрещенной зоны безграничного образца. В зависимости от взаимной четности номеров подзон размерного квантования в валентной зоне и зоне проводимости оптические переходы характеризуются существенно разным пороговым поведением интенсивности поглощения. Наиболее интенсивное поглощение отвечает переходам с сохранением номера подзоны.

DOI: 10.1134/S0370274X19200049

Введение. Особенности зонной структуры спектра монослоев дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ) – наличие двух долин, сильное спин-орбитальное взаимодействие – стали в последнее время предметом большого числа теоретических и экспериментальных исследований. Подробно изучены экситоны [1, 2] в многослойных ДХПМ, а также долинно-селективная люминисценция [3], особенности взаимодействия носителей с сильной электромагнитной волной при несимметричной заселенности долин [4], долинные фототоки [5–7]. Существенно меньше публикаций имеется по пространственно неоднородным задачам с ДХПМ. Нам известна работа по квантовым точкам [8], квантовым кольцам [9] и работа [10], посвященная краевым состояниям в монослоях ДХПМ. Главная проблема в задачах, относящихся к ограниченным (или полуограниченным) образцам, заключается в выборе граничных условий (ГУ) для систем, описываемых многокомпонентной волновой функцией. Эта тема стала разрабатываться В. А. Волковым с сотрудниками еще в 1977 г. [11, 12] и недавно получила развитие в работах [13–15]. Полученные результаты систематизированы в недавно вышедшей монографии [16]. Один из главных выводов состоит в том, что электронный спектр ограниченной системы существенно зависит от вида ГУ, а по отношению к состояниям, локализованным у границ образца, выбор ГУ является критическим, определяющим сам факт существования таких состояний. В предлагаемой работе мы рассматриваем квантовую проволоку монослойного ДХПМ, которую считаем прямолинейной полосой ширины L. Гамильтониан системы соответствует дираковской модели с конечной щелью при учете спинового расщепления. Мы показали, что существует критическое значение ширины L_c, которое разграничивает два типа электронного спектра: при $L > L_c$ существуют уровни энергии (подзоны, в которых энергия зависит от импульса вдоль проволоки), лежащие внутри запрещенной зоны безграничного образца, а при $L < L_c$ таких состояний нет. Мы нашли также спектр оптического поглощения квантовой проволоки, связанный с переходами между валентной зоной и зоной проводимости, а также между двумя состояниями в запрещенной зоне.

Электронный спектр прямолинейной полосы. Мы описываем рассматриваемую систему гамильтонианом [10, 17, 18]:

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\Delta}{2} + \lambda_c\sigma\tau & \gamma(\tau k_x - ik_y) \\ \gamma(\tau k_x + ik_y) & -\frac{\Delta}{2} + \lambda_v\sigma\tau \end{vmatrix}, \qquad (1)$$

где $\sigma = \pm 1$ – спиновое число, $\tau = \pm 1$ – номер долины, λ_v, λ_c – спиновое расщепление в валентной зоне и в зоне проводимости, γ – межзонная скорость, Δ – ширина запрещенной зоны (здесь и далее $\hbar = 1$). Выбирая направление вдоль полосы осью x, а поперечное – осью y, запишем волновую функцию в виде двухкомпонентного спинора

1)e-mail: ritta@isp.nsc.ru; levm@isp.nsc.ru; chaplik@isp.nsc.ru

$$\Psi(x,y)=\psi(y)\frac{\exp{(ik_xx)}}{\sqrt{L_x}};\quad \psi(y)=\begin{vmatrix}\psi_1(y)\\ \psi_2(y)\end{vmatrix}, \qquad (2)$$

L_x – длина полосы вдоль оси x. Сдвинем начало отсчета энергии в уравнении Шредингера:

$$H\Psi=\varepsilon\Psi\to\widetilde{H}\Psi=\widetilde{\varepsilon}\Psi, \qquad (3)$$

где $\widetilde{\varepsilon}=\varepsilon-\Delta/2-\lambda_c\nu$; $\nu=\sigma\tau$.

Для $\tilde{H}$ получаем:

$$\tilde{H}=\begin{vmatrix}0 & \gamma(\tau k_x-i\hat{k_y})\\ \gamma(\tau k_x+i\hat{k_y}) & -G_\nu\end{vmatrix}. \qquad (4)$$

Здесь $G_\nu=\Delta-\lambda_-\nu$, $\lambda_-=\lambda_v-\lambda_c$, $\hat{k_y}=-i\partial_y$. Из (3) следуют уравнения:

$$\begin{aligned}&-\widetilde{\varepsilon}\psi_1+\gamma(k_x\tau\psi_2-\psi_2')=0,\\ &\gamma(k_x\tau\psi_1+\psi_1')-(\widetilde{\varepsilon}+G_\nu)\psi_2=0,\end{aligned} \qquad (5)$$

штрих означает дифференцирование по y. Ищем решения в виде:

$$\psi_1(y)=ae^{\kappa y},\qquad \psi_2(y)=be^{\kappa y} \qquad (6)$$

и получаем

$$\begin{aligned}&-\tilde{\varepsilon}a+\gamma(k_x\tau-\kappa)b=0,\\ &\gamma(k_x\tau+\kappa)a-(\widetilde{\varepsilon}+G_\nu)b=0.\end{aligned} \qquad (7)$$

Нуль детерминанта этой системы определяет два возможных значения показателя экспонент в функциях $\psi_{1,2}$:

$$\begin{aligned}\psi_1(y)&=a_+e^{\kappa y}+a_-e^{-\kappa y},\\ \psi_2(y)&=b_+e^{\kappa y}+b_-e^{-\kappa y},\end{aligned} \qquad (8)$$

где

$$\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})=\frac{1}{\gamma}\sqrt{\gamma^2k_x^2-\tilde{\varepsilon}(\tilde{\varepsilon}+G_\nu)}. \qquad (9)$$

Величины a и b связаны одним из уравнений (5), например, первым:

$$b_\pm=\frac{\widetilde{\varepsilon}a_\pm}{\gamma(k_x\tau\mp\kappa_\nu(\widetilde{\varepsilon}))}. \qquad (10)$$

Для окончательного определения волновых функций и спектра нужно поставить на краях полосы ГУ. Мы используем условие:

$$(\psi_1-i\tau e^{-i\tau\varphi}\psi_2)_{edge}=0, \qquad (11)$$

где φ – полярный угол внешней нормали к краю. Такой вид ГУ для уравнения типа Дирака был сформулирован в [19] и применялся в задачах о квантовых точках и кольцах ДХПМ [8, 9], кольцах графена [20], а также в работе [21], посвященной резонансному поглощению терагерцового излучения в наноперфорированном графене.

В случае полосы шириной $L(-L/2\le y\le L/2)$ ГУ принимает вид:

$$\psi_1(y=\pm L/2)\mp\psi_2(y=\pm L/2)=0. \qquad (12)$$

Используя (10) и (12), приходим к системе уравнений на a_+ и a_-:

$$\begin{aligned}&a_+e^{\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})L/2}(1-\frac{\tilde{\varepsilon}}{\gamma(\tau k_x-\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon}))})+\\ &+a_-e^{-\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})L/2}(1-\frac{\tilde{\varepsilon}}{\gamma(\tau k_x+\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon}))})=0;\\ &a_+e^{-\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})L/2}(1+\frac{\tilde{\varepsilon}}{\gamma(\tau k_x-\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon}))})+\\ &+a_-e^{\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})L/2}(1+\frac{\tilde{\varepsilon}}{\gamma(\tau k_x+\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon}))})=0.\end{aligned} \qquad (13)$$

Условие обращения в нуль детерминанта матрицы этой системы приводит к уравнению на спектр

$$\frac{\mathrm{th}(\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})L)}{\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})L}=\frac{2\gamma}{G_\nu L}. \qquad (14)$$

Уравнение (14) имеет бесконечное число корней $\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})L=i\eta$ на мнимой положительной полуоси комплексной плоскости параметра κ. При ширине полосы L, большей критического значения $L_c(\nu)=2\gamma/G_\nu$, существует еще один вещественный положительный корень $\xi(\nu)$ (формально уравнению (14) удовлетворяют и значения $-i\eta(\nu),-\xi(\nu)$, но они не дают новых уровней энергии). Каждому корню $i\eta(\nu)$ и $\xi(\nu)$ отвечают два значения энергии (точнее, с учетом спинового расщепления – четыре), следующих из соотношения (9), одно из которых соответствует валентной зоне, а другое – зоне проводимости. Мнимые корни определяют подзоны поперечного квантования проволоки, энергии которых лежат в разрешенных зонах безграничного образца:

$$\begin{aligned}&\tilde{\varepsilon}^{(b)}_{j,n,\nu}(k_x)=\\ &=\frac{1}{2}[-G_\nu+j\sqrt{G_\nu^2+4\gamma^2(k_x^2+\eta_n(\nu)^2/L^2)}\ ].\end{aligned} \qquad (15)$$

В формуле (15) $j=\pm1$, $j=1$ относится к зоне проводимости, а $j=-1$ – к валентной зоне. При $L>L_c(\nu)$ значения параметра $\eta_n(\nu)$ $(n=1,2,...)$ принадлежат интервалам $[n\pi,(n+1/2)\pi]$, а при $L<L_c(\nu)$ возникает еще нулевая подзона, для которой $[0<\eta_0<\pi/2]$. Подчеркнем, что все $\eta_n(\nu)$ могут лежать только в первой и третьей четвертях координатной плоскости.

Вещественному корню $\kappa_\nu(\tilde{\varepsilon})L = \xi(\nu)$ отвечают две подзоны, энергии которых лежат в запрещенной зоне безграничного образца:

$$\tilde{\varepsilon}^{(e)}_{j,\nu}(k_x) = \frac{1}{2}[-G_\nu + j\sqrt{G_\nu^2 + 4\gamma^2(k_x^2 - \xi(\nu)^2/L^2)}]. \quad (16)$$

Заметим, что (16) может быть получено из (15) формальными заменами $\eta_n(\nu) \to -i\xi(\nu)$, $(b) \to (e)$. Если $L \gg L_c(\nu)$, волновые функции этих состояний убывают при удалении от краев полосы с характерной длиной затухания, много меньшей L, т.е. становятся решениями, описывающими краевые состояния. При $L < L_c(\nu)$ таких решений нет. При $L = L_c(\nu)$, $k_x = 0$ как "объемные", так и краевые подзоны дают значения энергии, равные потолку валентной зоны и дну зоны проводимости безграничного образца. Зависимость энергетического спектра в полосе от продольного импульса k_x показана на рис. 1.

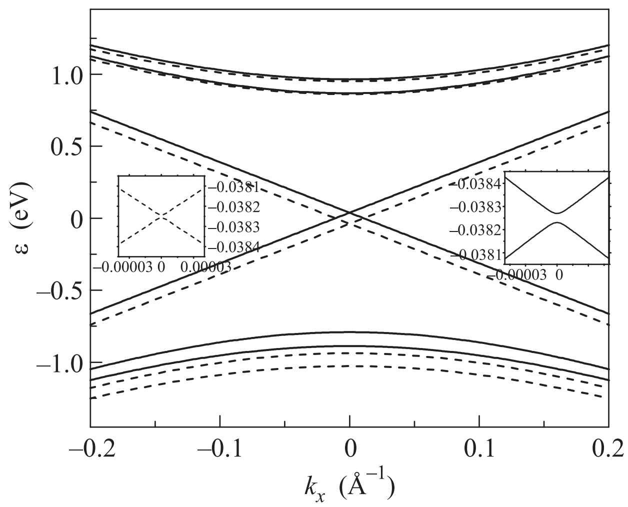

Рис. 1. Энергетический спектр полосы из MoS_2 с $L = 50$ A. Показаны краевые состояния и по две подзоны в c- и v-зонах. Сплошные линии соответствуют $\nu = 1$, штриховые $\nu = -1$. Использовались следующие значения параметров: $\gamma = 3.51$ эВ $\cdot$ Å, $\Delta = 1.66$ эВ, $\lambda_c = 1.5$ мэВ, $\lambda_v = 75$ мэВ [17, 18]. На вставках показано поведение краевых состояний вблизи $k_x = 0$

Следует заметить, что существование критического значения ширины $L_c(\nu)$ есть следствие принятого ГУ (11). Например, при том же гамильтониане, но с условием, когда $\psi_1 = 0$ или $\psi_2 = 0$ на границах полосы, никакого выделенного значения ширины не существует и не существуют также уровни энергии в запрещенной зоне, определяющие краевые состояния. Критическая ширина для ДХПМ очень мала. Например, для MoS_2 $L_c \approx 4.2A$, так что состояния типа краевых существуют практически при любой реально достижимой ширине полосы.

Спектр оптического поглощения. Волновые функции подзон поперечного квантования $\psi^{(b)}(y) = (\psi_1^{(b)}(y), \psi_2^{(b)}(y))$, подчиняющиеся указанным выше ГУ, имеют вид:

$$\psi^{(b)}_{1;j,n,\nu} = a^{(b)}_{j,n,\nu}\Bigg[e^{i\eta_n(\nu)y/L} - e^{-i\eta_n(\nu)(y/L-1)}\times$$
$$\times\Big(\frac{\gamma(k_x\tau - i\eta_n(\nu)/L) - \tilde{\varepsilon}^{(b)}_{j,n,\nu}}{\gamma(k_x\tau + i\eta_n(\nu)/L) - \tilde{\varepsilon}^{(b)}_{j,n,\nu}}\Big)\Big(\frac{k_x\tau + i\eta_n(\nu)/L}{k_x\tau - i\eta_n(\nu)/L}\Big)\Bigg];$$
$$\psi^{(b)}_{2;j,n,\nu} = \frac{a^{(b)}_{j,n,\nu}\tilde{\varepsilon}^{(b)}_{j,n,\nu}}{\gamma(k_x\tau - i\eta_n(\nu)/L)}\Bigg[e^{i\eta_n(\nu)y/L} -$$
$$- e^{-i\eta_n(\nu)(y/L-1)}\Big(\frac{\gamma(k_x\tau - i\eta_n(\nu)/L) - \tilde{\varepsilon}^{(b)}_{j,n,\nu}}{\gamma(k_x\tau + i\eta_n(\nu)/L) - \tilde{\varepsilon}^{(b)}_{j,n,\nu}}\Big)\Bigg]. \quad (17)$$

В этой формуле $a^{(b)}_{j,n,\nu}$ – нормировочный множитель. Выражения для волновых функций краевых состояний $\psi_1^{(e)}(y)$, $\psi_2^{(e)}(y)$ получаются из (17) формальными заменами $\eta_n(\nu) \to -i\xi(\nu)$, $\tilde{\varepsilon}^{(b)}_{j,n,\nu} \to \tilde{\varepsilon}^{(e)}_{j,\nu}$, $a^{(b)}_{j,n,\nu} \to a^{(e)}_{j,\nu}$.

При переходах между спин-расщепленными подзонами с одинаковыми номерами в v- и c-зонах просуммированная по долинам парциальная вероятность поглощения дается формулой:

$$W_{bv,n\to bc,n} = \sum_\nu \frac{\gamma\omega_{bn,bn}(\nu)^2}{\omega\sqrt{\omega^2 - \omega_{bn,bn}(\nu)^2}} \times$$
$$\times\Big(1 + \frac{\omega^2(1 - L_c(\nu)/L)^2}{(\omega_{bn,bn}(\nu)^2/G_\nu - 2\gamma/L)^2}\Big)\theta(\omega - \omega_{bn,bn}(\nu)). \quad (18)$$

Здесь $\omega_{bn;bn}(\nu) = \sqrt{G_\nu^2 + 4\gamma^2\eta_n(\nu)^2/L^2}$ – пороговая частота поглощения, $\theta(x)$ – ступенчатая функция Хевисайда. Зависимость функции $W_{bv,n\to bc,n}$ от частоты света ω приведена на рис. 2. Два пика соответствуют двум близким переходам между состояниями с разными значениями произведения $\nu = \sigma\tau$. При переходе сохраняются значения σ и τ по отдельности. Аналогичная формула описывает переходы между краевыми состояниями (энергии внутри запрещенной зоны). Для этого в (18) нужно сделать замену пороговой частоты поглощения: $\omega_{nb,nb}(\nu) \to \omega_{ee}(\nu) = \sqrt{G_\nu^2 - 4\gamma^2\xi(\nu)^2/L^2}$.

При разных номерах подзон начального и конечного состояний возможны две существенно различные ситуации. Если номера подзон n и m имеют одинаковую четность, формула для вероятности перехода имеет вид:

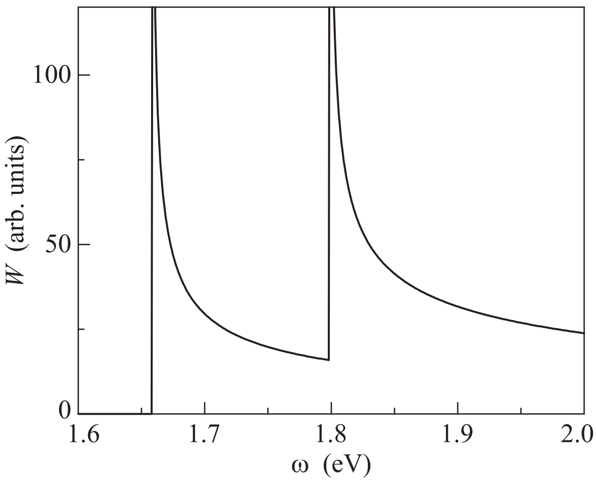

Рис. 2. Частотная зависимость парциальной вероятности поглощения для перехода между подзонами с одинаковыми номерами $n=1$ в полосе с $L = 50$ A

$$W_{bv,m\to bc,n} = \\ = \sum_{\nu} \frac{64\gamma^7\eta_n(\nu)^2\eta_m(\nu)^2\theta(\omega-\omega_{bn,bm}(\nu))}{L^6\omega_{bn,bm}(\nu)^2\sqrt{\omega^2-\omega_{bn,bm}(\nu)^2}} \times \\ \times \frac{\sqrt{\omega^2-(C^{(b)}_{\nu,n}-C^{(b)}_{\nu,m})^2/4}}{[(C^{(b)}_{\nu,n})^2-2G_\nu\gamma/L]\,[(C^{(b)}_{\nu,m})^2-2G_\nu\gamma/L]}, \qquad (19)$$

где $C^{(b)}_{\nu,n} = \sqrt{G^2_\nu + 4\gamma^2\eta_n(\nu)^2/L^2}$, $\omega_{bn,bm}(\nu) = (C^{(b)}_{\nu,n} + C^{(b)}_{\nu,m})/2$ – пороговая частота для данного перехода. Картина поглощения качественно не отличается от описанной выше при $n = m$, однако интенсивность оказывается меньше примерно на четыре порядка.

Если же числа n и m разной четности (т.е., $\eta_n(\nu)$, $\eta_m(\nu)$ относятся к разным четвертям координатной плоскости) вероятность перехода дается выражением:

$$W_{bv,m\to bc,n} = \sum_{\nu} 64\gamma^3\eta_n(\nu)^2\eta_m(\nu)^2 \times \\ \times \sqrt{\omega^2-\omega_{bn,bm}(\nu)^2}\,\theta(\omega-\omega_{bn,bm}(\nu)) \times \\ \times \Big[\omega_{bn,bm}(\nu)^2(G^2_\nu+2\gamma^2(\eta_n(\nu)^2+\eta_m(\nu)^2)/L^2) - \\ -\gamma^4(\eta_n(\nu)^2-\eta_m(\nu)^2)^2/L^4\Big]\Big\{L^2(\eta_n(\nu)^2-\eta_m(\nu)^2)^2\times \\ \times\omega_{bn,bm}(\nu)^2[(C^{(b)}_{\nu,n})^2-2G_\nu\gamma/L][(C^{(b)}_{\nu,m})^2-2G_\nu\gamma/L]\times \\ \times\sqrt{\omega^2-(C^{(b)}_{\nu,n}-C^{(b)}_{\nu,m})^2/4}\Big\}^{-1}. \qquad (20)$$

Как можно показать, матричный элемент такого перехода при $k_x \to 0$ обращается в нуль линейно по k_x. Это аналог запрещенного перехода в спектре межзонного поглощения объемного полупроводника со стандартным законом дисперсии электронов и дырок $p^2/2m_{c,v}$. Интенсивность таких переходов имеет дополнительную малость $(\omega-\omega_{bn,bm}(\nu))$, что приводит к корневому закону обращения в нуль вероятности поглощения на пороге (см. рис. 3). Напомним в связи

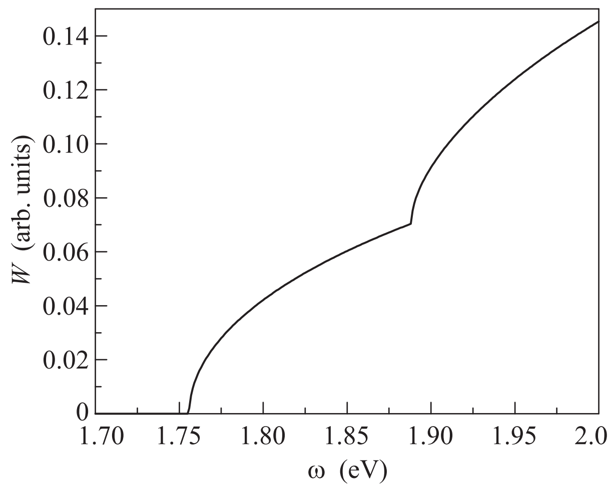

Рис. 3. Частотная зависимость парциальной вероятности поглощения для перехода между подзонами с номерами $m = 1$ и $n = 2$

с этим, что в квантовой проволоке полупроводника со стандартным законом дисперсии при нулевых ГУ переходы с разными номерами подзон в c и v-зонах запрещены, т.е. действует правило отбора $\Delta n = 0$. Как видим, в нашем случае переходы с $\Delta n \neq 0$ разрешены, но интенсивности их много меньше, чем при сохранении номера подзон.

Таким образом, в работе показано, что для электронов с дираковским спектром (конкретный пример – ДХПМ) обычно используемые граничные условия типа предложенных Бэрри и Мондрагоном [19] приводят к выводу о существовании критической ширины квантовой проволоки в форме плоской прямой полосы. При ширине, меньшей критической, исчезают состояния с энергиями внутри запрещенной зоны безграничного образца. Интенсивности оптических переходов между подзонами v- и c-зон с несохранением номера подзон гораздо меньше интенсивностей переходов при $\Delta n = 0$. Кроме того, пороговое поведение переходов с $\Delta n \neq 0$ различно в зависимости от взаимной четности номеров подзон ($\sqrt{\omega-\omega_0}$ или $1/\sqrt{\omega-\omega_0}$).

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант # 17-12-01039).

1. M. M. Glazov, E. L. Ivchenko, G. Wang, T. Amand, X. Marie, B. Urbaszek, and B. L. Liu, Phys. Status Solidi B **11**, 2349 (2015); DOI:10.1002/pssb.201552211.
2. G. Wang, I. C. Gerber, L. Bouet, D. Lagarde, A. Balocchi, M. Vidal, T. Amand, X. Marie, and B. Urbaszek, 2D Materials **2**, 045005 (2015).
3. T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, Ch. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, and J. Feng, Nat. Commun. **3**, 887 (2012).
4. В. М. Ковалев, Письма в ЖЭТФ **107**, 187 (2018).
5. W.-Y. Shan, J. Zhou, and D. Xiao, Phys. Rev. B **91**, 035402 (2015).
6. В. М. Ковалев, В.-К. Тсе, М. В. Энтин, Письма в ЖЭТФ **106**, 549 (2017).
7. M. V. Entin, L. I. Magarill, and V. M. Kovalev, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 325302 (2019).
8. F. Qu, A. C. Dias, J. Fu, L. Villegas-Lelovsky, and D. L. Azevedo, Sci. Rep. **7**, 41044 (2017); DOI:10.1038/srep 41044.
9. D. Oliveira, J. Fu, L. Villegas-Lelovsky, A. C. Dias, and F. Qu, Phys. Rev. B **93**, 205422 (2016).
10. V. V. Enaldiev, Phys. Rev. B **96**, 235429 (2017).
11. В. А. Волков, Т. Н. Пинскер, ЖЭТФ **72**, 1087 (1977).
12. В. А. Волков, Т. Н. Пинскер, ФТТ **23**, 1756 (1981).
13. V. V. Enaldiev, I. V. Zagorodnev, and V. A. Volkov, Pis'ma v ZhETF **101**, 94 (2015).
14. В. В. Еналдиев, В. А. Волков, Письма в ЖЭТФ **104**, 806 (2016).
15. В. А. Волков, В. В. Еналдиев, ЖЭТФ **149**, 702 (2016).
16. В. А. Волков, В. В. Еналдиев, И. В. Загороднев, *Электронные поверхностные состояния в полупроводниках и полуметаллах*, Физматкнига, М. (2018).
17. D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
18. A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. Fal'ko, 2D Materials **2**, 022001 (2015).
19. M. V. Berry and R. J. Mondragon, Proc. R. Soc. Lond. A **412**, 53 (1987).
20. P. Recher, B. Trauzettel, A. Rycerz, Ya. M. Blanter, C. W. J. Beenakker, and A. F. Morpurgo, Phys. Rev. B **76**, 235404 (2007).
21. В. В. Еналдиев, В. А. Волков, Письма в ЖЭТФ **104**, 646, (2016).