

Stabilization of triexciton in diamond with multiple valley and band degrees of freedom

Hiroki Katow¹, Junko Usukura², Ryosuke Akashi¹, Kálmán Varga³, and Shinji Tsuneyuki¹

¹*Department of Physics, University of Tokyo*

²*Department of Physics, Tokyo University of Science*

³*Department of Physics and Astronomy, Vanderbilt University*

The existence of polyexcitons (PE_N), the excitonic N -body bound states for $N > 2$ in bulk semiconductors, has been controversial since its first theoretical suggestion by Wang and Kittel in 1972[1]. We investigated the stability of fundamental excitonic complexes in diamond by numerical simulations. Polyexciton wave function is expressed by explicitly correlated Gaussian (ECG) basis[2], and optimized by the stochastic variational method (SVM)[3]. The electron-hole many-body system is described by an effective mass Hamiltonian which includes the effective mass anisotropy, multiple valley and band degrees of freedom, and inter-band coupling. We obtained results that the excitons, trions, biexcitons, charged biexcitons, and triexcitons are stable in diamond. Numerical calculations reproduce from 81% to 86% of the experimentally reported binding energies for neutral bound states.

1 研究背景

半導体中で光励起された電子正孔系は、励起子や荷電励起子 (trion)、励起子分子の様な多彩な束縛状態を形成する。より高次の複合粒子である励起子 N 体束縛状態、すなわちポリ励起子 (polyexciton、 PE_N) が存在する可能性は Wang と Kittel が最初に指摘した [1]。励起子三体以上の束縛状態の安定性は自明ではない。電子正孔系のように正負の単位電荷を持った 2 成分少数体系として、ポジトロニウム (電子+陽電子) と水素原子 (電子+陽子) を例にとると、どちらも三体の束縛状態を作らないことが知られている [4][5]。これは電子正孔系においても有効質量比 $\sigma = m_e/m_h$ の広い領域で励起子の三体束縛状態は安定ではない。一方、Wang と Kittel が提案した機構は、間接ギャップ半導体中の電子が持つバレー自由度が Pauli 斥力を緩和し PE_N ($N > 2$) が安定化するというものである。本研究では、間接ギャップ半導体であるダイヤモンドでの電子正孔少数体系の固有値問題を数値的に解き、 PE_3 までの束縛状態の安定性を検証する。

実験的にはこれまで二つの物質でポリ励起子の報告がなされている。最初の報告はシリコンにおける

ものである。Steele らは発光スペクトル中に自由励起子由来のピークよりも低エネルギー側に複数のピークを見出し、これをポリ励起子中の励起子の崩壊に由来するものと主張した [6]。しかし、観測されたスペクトルのエネルギー分解能の低さから、これらのピークの解釈をめぐっては異論が出た [6]-[9]。二つ目の報告はダイヤモンドにおけるものである。Omachi らは発光スペクトル中の自由励起子のピークの低エネルギー側に 5 つのピークを観測し、これを PE_6 までのポリ励起子中の励起子発光崩壊に由来するものと解釈した [10]。ダイヤモンドの励起子の束縛エネルギー (80meV) はシリコンのそれ (12meV) に比べて大きく、ピーク位置の分解能が高い。そのため実験的なポリ励起子の束縛エネルギーの推定値としてはより信頼性が高い。

本研究では Explicitly Correlated Gaussian basis (ECG 基底関数) を電子正孔系の波動関数の記述に用いる。ECG 基底は粒子間の Coulomb 相互作用項や異方的な運動エネルギー項の行列要素を解析的に計算できるため計算コストが小さい。そのため 6 粒子を含む量子少数体系の直接計算のような計算コストの高い問題に適している。我々は励起子、荷電励起

子 (励起子+正孔 (電子)、trion $^{\pm}$)、励起子分子、荷電励起子分子 (励起子分子+正孔 (電子)CBE $^{\pm}$)、そして励起子三量体 (PE $_3$) の束縛エネルギーを計算した。その結果はダイヤモンド中でこれらの束縛状態が安定であることを示している。

2 手法

2.1 モデルハミルトニアン

ダイヤモンドは間接ギャップ半導体であり、バンド構造は第一 Brillouin 領域の Γ 点上に三重縮退した価電子帯の上端を、 Δ 軸上に伝導帯の下端 (バレー) を持つ。縮退したバンド・バレーは電子・正孔の内部自由度の役割を果たす。本研究では次式の $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動に基づいた有効質量近似ハミルトニアンで系を記述する。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N_h} \sum_{\Gamma} t_{h,i}^{(\Gamma)} |\Gamma_i\rangle \langle \Gamma_i| + \sum_{i=1}^{N_h} \sum_{\Gamma, \Gamma'} t_{h,i}^{(\Gamma\Gamma')} |\Gamma_i\rangle \langle \Gamma'_i| + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\Delta} t_{e,i}^{(\Delta)} |\Delta_i\rangle \langle \Delta_i| + \sum_{i,j}^{N_e+N_h} V_{ij} \quad (1)$$

式 (1) の第一項、第三項は正孔と電子の運動エネルギー、第二項は正孔のバンド間結合項、そして最後の項は粒子間の Coulomb ポテンシャルである。 $|\Gamma_i\rangle$ 、 $|\Delta_i\rangle$ は各バンド・バレーでの Bloch 軌道であり、互いに直交する。運動エネルギーは次に示すように一軸異方性を持つ。

$$\begin{cases} t_{h,i}^{(\Gamma_{yz})} = L\partial_x^2 + M(\partial_y^2 + \partial_z^2) \\ t_{h,i}^{(\Gamma_{zx})} = L\partial_y^2 + M(\partial_x^2 + \partial_z^2) \\ t_{h,i}^{(\Gamma_{xy})} = L\partial_z^2 + M(\partial_x^2 + \partial_y^2) \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} t_{e,i}^{(\Delta_{\pm k_c 00})} \\ = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{m_l} (\partial_x \pm ik_c)^2 + \frac{1}{m_t} (\partial_y^2 + \partial_z^2) \right\} \\ t_{e,i}^{(\Delta_{0\pm k_c 0})} \\ = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{m_l} (\partial_y \pm ik_c)^2 + \frac{1}{m_t} (\partial_x^2 + \partial_z^2) \right\} \\ t_{e,i}^{(\Delta_{00\pm k_c})} \\ = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{m_l} (\partial_z \pm ik_c)^2 + \frac{1}{m_t} (\partial_x^2 + \partial_y^2) \right\}. \end{cases} \quad (3)$$

ここで i は粒子番号、上付きの添え字はバンドとバレーを表す。 k_c はバレーの波数である。バンド間結合項は次で与えられる。

$$\begin{cases} t_{h,i}^{(\Gamma_{yz}\Gamma_{zx})} = N\partial_x\partial_y \\ t_{h,i}^{(\Gamma_{zx}\Gamma_{xy})} = N\partial_y\partial_z \\ t_{h,i}^{(\Gamma_{xy}\Gamma_{yz})} = N\partial_z\partial_x \end{cases} \quad (4)$$

Coulomb ポテンシャルは等方的であり以下の形であるものとする。

$$V_{ij} = \frac{e_i e_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (5)$$

$e_i (e_j)$ は $i (j)$ 番目の粒子の電荷であり、 r_{ij} は粒子間距離である。比誘電率 ϵ と有効質量パラメータはサイクロトロン共鳴により計測された実験値を用いる [11]。 $\frac{\hbar^2}{2m_0}$ (m_0 は自由電子の質量) を単位として $L = -2.06$ 、 $M = -4.48$ 、 $N = 5.32$ 、そして $m_l = 1.56m_0$ 、 $m_t = 0.280m_0$ 、 $\epsilon = 5.7$ である。

2.2 ECG 試行波動関数

電子正孔系の波動関数は非直交基底 $|\psi_k\rangle$ の線形結合 $|\Psi\rangle = \sum_k C_k |\psi_k\rangle$ により表現する。 C_k は実数係数である。 $|\psi_k\rangle$ は次式で与えられる。

$$|\psi_k\rangle = \mathcal{A} \{ f_k(\mathbf{r}) \cdot \chi_{sm_s} \cdot \prod_{i=1}^{N_e} |\Delta_i\rangle \prod_{i=1}^{N_h} |\Gamma_i\rangle \} \quad (6)$$

\mathcal{A} は反対称化演算子、 $f_k(\mathbf{r})$ は包絡関数、 χ_{sm_s} はスピン関数である。包絡関数は次式で与えられる。

$$f_k(\mathbf{r}) = \theta_L(\mathbf{v}_k) \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2} \mathbf{x} \mathbf{A}_k \mathbf{x}\right\} \times \prod_i^{N_e} \exp\{i\mathbf{k}_{\Delta_i} \cdot \mathbf{r}_i\} \quad (7)$$

\mathbf{r}_i は一粒子座標、 \mathbf{x}_i は Jacobi 座標、 \mathbf{v}_k は $\mathbf{v}_k = \sum_{i=1}^{N_e+N_h-1} u_{k,i} \mathbf{x}_i$ により Jacobi 座標の線形結合で定義され、*global vector* と呼ばれる [12]。 \mathbf{k}_{Δ_i} はバレーの波数である。 $f_k(\mathbf{r})$ は実数球面調和関数 $\theta_L(\mathbf{v}_k)$ 、Gauss 関数 $\exp\{-\frac{1}{2} \mathbf{x} \mathbf{A}_k \mathbf{x}\} = \exp\{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij,k} \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{x}_j\}$ 、そして平面波の積で構成されている。この基底関数は平面波部分を除き並進不変である。また、本研究の計算では全スピンは 0 に、即ち $\chi_{sm_s} = \chi_{00}$ に限っている。

ECG 基底はこのように粒子間の相対座標 (本研究では Jacobi 座標) に露わに依存した Gauss 関数で記述されている。変分パラメータは *global vector* の展開係数 $u_{k,i}$ 、Gauss 関数の空間的広がりを決める係数 $A_{ij,k}$ である。 $\theta_L(\mathbf{v}_k)$ は k 番目の基底の全角運動量を L に固定した上で $u_{k,i}$ を変化させることで様々な中間角運動量状態を記述できる [12]。異なる角運動量を持つ基底の重ね合わせにより、変形した軌道を表現する。

本研究では基底の変分パラメータの最適化に stochastic variational method (SVM) を用いた。SVM では以下の手続きに従い変分パラメータの最適化と基底の数の拡大を行う。初めに、 K 個の基底関数から構成されエネルギー E_K を持つ状態を用意す

る。次に、 $(K+1)$ 番目の基底関数の候補としてランダムにサンプリングされたパラメータをもつ P 個の基底関数を用意し、元の K 個の基底にこれらを加えて対角化する。これによりエネルギー $E_i (i = 1, 2, \dots, P)$ を持つ P 通りの新しい基底状態が得られる。そして P 通りの中で最小のエネルギーを与える基底関数を新たな $(K+1)$ 番目の基底関数として採用する。この手続きを基底関数が決められた数に達するまで繰り返す。本研究の結果では、基底状態のエネルギーを 1% 以内で収束させる為に励起子では最大 100 程度の、 PE_3 では 2000 程度の数の基底を用いた。

3 計算結果と考察

3.1 励起子束縛エネルギーへのバンド間結合項の寄与

初めに励起子の束縛エネルギーに対するバンド間結合項(式(4))の寄与の大きさを調べる。バンド間結合を無視した場合とそうでない場合とで励起子の束縛エネルギーを比較した。ここで励起子の束縛エネルギーは、励起子を互いに自由な電子正孔対に分離する為に必要なエネルギーとして定義する。複合粒子を構成する電子と正孔が占有するバレーとバンドには非等価な組み合わせが存在するが、いずれの場合もバンド間結合を考慮した場合の束縛エネルギーの差は 0.2% 未満であった [13]。従って、以降の計算ではバンド間結合の効果を無視して計算を行う。

3.2 励起子複合粒子の束縛エネルギー

我々は励起子、trion $^{\pm}$ 、励起子分子、 CBE^{\pm} 、そして PE_3 について基底状態の束縛エネルギーを計算した。図 1 は励起子と trion の束縛エネルギーをプロットした図である。各状態は電子と正孔の占有するバレーとバンドの組み合わせにより特徴付けられている。対称操作の下で等価な 2 つ以上の状態は代表して一つの状態のみを示している。励起子では二つの非等価な状態が存在し、質量異方性の違いから束縛エネルギーに差が生じている。励起子の束縛エネルギーは平均して実験値 (80meV) の 86% を再現している。

次に、励起子分子、 CBE^{\pm} 、 PE_3 の束縛エネルギーを図 2 に示す。図 1 と同様に、バレー (バンド) 間の質量異方性の違いから状態間のエネルギー差が幅を持って現れている。励起子分子と PE_3 の束縛エネルギーはそれぞれ平均して実験値の 83% と 81% を再現

する。 CBE と PE_3 の計算では、単一のバレーないしバンドを 3 つの同一粒子が占有した場合には束縛状態が得られず、この結果は等方質量・単一バンドでの先行研究の結果 [14] と一致する。この先行研究では CBE は電子正孔の有効質量比 $\sigma = m_e/m_h$ の限られた領域 ($\sigma < 0.2$) でのみ安定であることを示しているが、ダイヤモンドはこの条件を満たさない。従って、 CBE と PE_3 の束縛は多重バレー・バンド自由度を備えた系に固有の現象だと考えられる。

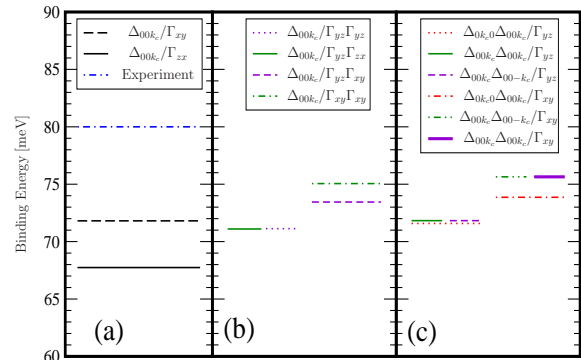


図 1: (a) 励起子、(b)trion $^+$ 、(c) trion $^-$ の束縛エネルギーの計算値。

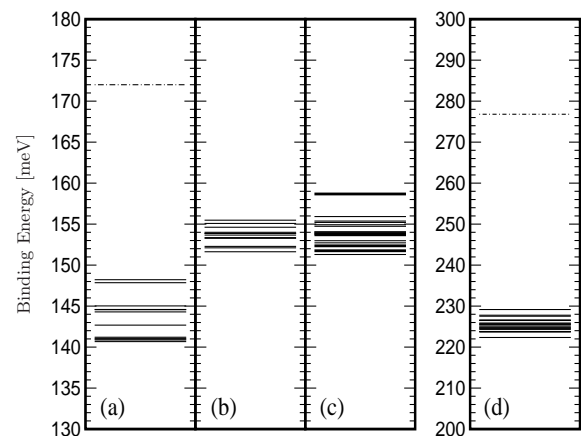


図 2: (a) 励起子分子、(b) CBE^+ 、(c) CBE^- 、(d) PE_3 の束縛エネルギー。実線は計算値、破線は実験値である [10]。

3.3 励起子分離エネルギー

数値計算の結果と実験の発光スペクトル [10] との比較を行う。実験の発光スペクトルでは自由励起子の崩壊ピークとポリ励起子中の励起子の崩壊ピークが観測されており、二つのピーク位置のエネルギー差はポリ励起子からの励起子分離エネルギーに対応する。数値計算により得られた束縛状態に対し、この

励起子分離エネルギー S_X (X =exciton, trion, PE_2 , CBE, PE_3) を次の式に従って計算する。

$$E_{PE_n} = E_{PE_{n-1}} + E_{exciton} + S_{PE_n} \quad (8)$$

$$E_{trion^\pm} = E_{e^-(hole)} + E_{exciton} + S_{trion^\pm} \quad (9)$$

$$E_{CBE^\pm} = E_{trion^\pm} + E_{exciton} + S_{CBE^\pm} \quad (10)$$

図3に計算結果を示す。 S_{PE_2} と S_{PE_3} はそれぞれ実験値の36%と41%と過小評価しているが、変化率 S_{PE_3}/S_{PE_2} は実験値で2.06、計算値で2.33と、定性的な傾向を再現する。一方で、trionとCBEの励起子分離エネルギーはそれぞれ PE_2 、 PE_3 と近い値をとる。この結果は実験において PE_2 、 PE_3 中の励起子の崩壊とされているピークに、それぞれ trion と CBE 由来の成分が含まれている可能性を示唆する。ここで E_X は複合粒子 X (X =exciton, trion, PE_2 , CBE, PE_3) の束縛エネルギーである。自由な状態の電子・正孔のエネルギー $E_{e^-(hole)}$ は0とした。

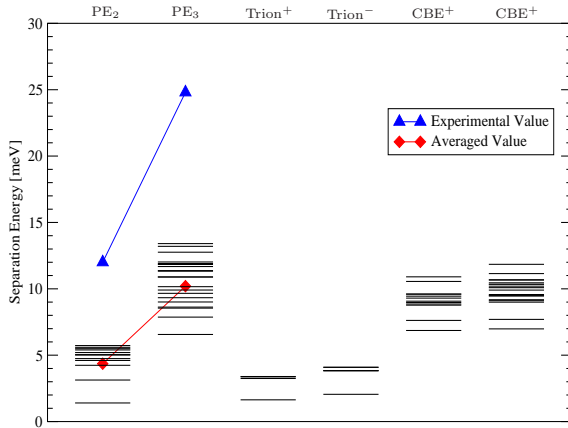


図3: PE_n ($n = 2, 3$)、 $trion^\pm$ 、 CBE^\pm の励起子分離エネルギー。黒の実線は計算値、菱形はその平均値を表す。三角は実験値から見積もった値である [10]。

4 まとめ

本研究では数値シミュレーションによりダイヤモンド中の PE_3 までの複合粒子の安定性を検証した。電子正孔系は $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動から得られる有効質量近似に基づいたハミルトニアンにより記述している。有効質量には実験値 [11] を用いた。また、波動関数は ECG 基底関数により表現し、基底関数の変分パラメータは SVM に基づいて最適化した。

計算結果はダイヤモンド中で励起子、 $trion^\pm$ 、励起子分子、 CBE^\pm 、 PE_3 が束縛することを明らかにした。単一バンドを仮定した先行研究 [10] は CBE と PE_3 はダイヤモンド中では束縛しないという結果を与えており、我々の結果はダイヤモンド中の CBE と PE_3 の安定化が多重バレー・バンド自由度の存在

に由来することを示している。励起子、励起子分子、 PE_3 の束縛エネルギーは実験値の80%以上を再現しており、定量的に良く一致する。

また、複合粒子からの励起子分離エネルギーを計算し実験の発光スペクトルとの比較を試みた。本研究で PE_2 および PE_3 について得られた理論値は実験値に比べて小さいが、定性的な傾向を再現する。また、trion と CBE について計算された値はそれぞれ PE_2 と PE_3 の値に近く、実験において PE_2 と PE_3 と解釈されたピークには trion と CBE 由来の成分が含まれている可能性を示唆する。

参考文献

- [1] J. Shy-Yih Wang and C. Kittel, Phys. Lett. **42A**, 189(1972).
- [2] J. Mitroy et al., Rev. of Modern Phys. **85**, 693(2013)
- [3] K. Varga and Y. Suzuki, Phys. Rev. A **53**, 1907(1995)
- [4] S. Bubin, O. V. Prezhdo, and K. Varga, Phys. Rev. A **87**, 054501(2013).
- [5] G. Calzaferri, Chem. Phys. Lett. **87**, 443(1982).
- [6] A. G. Steele, W. G. McMullan, and M. L. W. Thewalt, Phys. Rev. Lett. **59**, 2899(1987).
- [7] L. M. Smith and J. P. Wolfe, Phys. Rev. Lett. **57**, 2314(1986).
- [8] J. P. Hernandez, Phys. Rev. Lett. **58**, 2822(1987).
- [9] L. M. Smith and J. P. Wolfe, Phys. Rev. Lett. **58**, 2823(1987).
- [10] J. Omachi et al., Phys. Rev. Lett. **111**, 026402(2013).
- [11] N. Naka, K. Fukai, Y. Handa, and I. Akimoto, Phys. Rev. B **88**, 035250 (2013).
- [12] Y. Suzuki, J. Usukura, and K. Varga, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 31(1998)
- [13] H. Katow, J. Usukura, R. Akashi, K. Varga, S. Tsuneyuki, arXiv:1609.02298
- [14] J. Usukura, Y. Suzuki, and K. Varga, Phys. Rev. B, **59**, 5652(1999)