

# 二次元多谷半導体におけるポリ励起子

大江海静<sup>A</sup>, 浅野建一<sup>B</sup>

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻<sup>A</sup>, 大阪大学全学共通教育推進機構<sup>B</sup>

## Polyexcitons in Two-Dimensional Multi-Valley Semiconductors

K. Ooe<sup>A</sup> and K. Asano<sup>B</sup>

*Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University<sup>A</sup>*

*Center of Education in Liberal Arts and Science, Osaka University<sup>B</sup>*

We examined the formation of polyexcitons ( $X_n$ ) in a two-dimensional system of type-II van der Waals heterostructure of double bilayer graphene. This system confines four electrons and four holes to different planes separated by  $d$ . The electrons and holes with an equal effective mass have two spin and two valley degrees of freedom. The quantum diffusion Monte Carlo method accurately evaluated the ground energies of  $n$  electron-hole pairs. Then, we found that the separation energy required to extract  $X$  from  $X_n$  has a linear dependence on  $n - 1$ . This result implies that equivalent “chemical bonds” between excitons occur inside  $X_n$  and that the strength of these bonds is independent of  $n$ .

### 1. 背景

光励起された通常の半導体では、一対の電子と正孔の束縛状態である励起子 ( $X$ ) と、2 つの励起子が束縛した励起子分子 ( $X_2$ ) が観測され、3 個以上の励起子が束縛したポリ励起子 ( $X_n$ ,  $n \geq 3$ ) は観測されない [1, 2]。伝導帯や価電子帯に多谷構造や縮退がない場合、パウリ排他律により 2 個以上の電子や正孔が同じ位置を占めることができず、ポリ励起子の形成が阻害されるからである。これに対し、伝導帯に 6 つの谷を持つシリコンやダイヤモンドでは、バルク (3 次元) の高純度試料において、エネルギー的に等間隔に並んだ一連の光ルミネッセンス (PL) スペクトルのピークが観測されており、それらはポリ励起子の存在の証左だと考えられている [3, 4, 5]。理論的には、Wang と Kittel による最初の理論的な指摘 [6] の後、 $X_3$  や  $X_4$  を対象とするいくつかの数値計算がなされたが [7, 8]、実験で観測された等間隔な PL ピークの完全な理解には至っていない。

一方、2 次元系では平面への閉じ込めにより励起子や励起子分子の束縛エネルギーが三次元に比べて増大するため、2 次元多谷半導体系がポリ励起子の形成に有利だと考えられる。その候補としては、2 重 2 層グラフェンの type-II ファンデルワールスヘテロ構造 [9, 10, 11] が挙げられる。2 層グラフェンは K 点と K' 点に対称なバンド構造を持つため、電子と正孔はどちらも 2 つのスピンの自由度と K 点、K' 点の 2 つの谷自由度を持つ。つまり、4 個までの電子 (正孔) がパウリ排他律に抵触せずに同じ位置を占めることができ、 $X_3$  や  $X_4$  が安定に存在し得る。

他の候補としては遷移金属ダイカルコゲナイドのファンデルワールスヘテロ構造 [12, 13] や Si/SiGe

のような間接半導体の量子井戸構造 [14, 15] が挙げられる。ただし、これらの系では、電子の内部自由度はバンドの谷構造とスピン自由度を反映して 4 だが、正孔の内部自由度は 2 のままである。

本研究では 2 重 2 層グラフェンを想定したモデルに対し、拡散モンテカルロ (DMC) 法 [16, 17, 18, 19] を適用し、ポリ励起子の存在可能性を検証した。このモデルでは、同じ有効質量を持つ電子と正孔が、距離  $d$  だけ離れた平面にそれぞれ閉じ込められている。また、電子と正孔が共にスピンとバンドの谷に由来する 4 つの内部自由度を持つので、 $n$  個の電子と  $n$  個の正孔の基底状態を考えたとき、 $n \leq 4$  であれば、すべての電子と正孔を弁別可能な粒子として扱えるので、負符号問題に悩まされずに、DMC で厳密な基底エネルギーと波動関数を求めることができる。その結果、 $X_4$  までのポリ励起子が安定に存在し、その内部で全ての励起子のペア間に等価な「化学結合」が形成されていることが明らかになった [20]。

### 2. 方法

同じ有効質量  $m$  を持つ、 $n$  個の電子と  $n$  個の正孔が、距離が  $d$  だけ離れた 2 つの異なる二次元平面にそれぞれ閉じ込められている系を考える。前述のように  $n \leq 4$  では各電子と各正孔を弁別可能なので、これらの粒子を電子と正孔を区別する  $\alpha = e, h$  と、番号  $i = 1, 2, \dots, n$  で区別する。キャリア間相互作用を Coulomb 型に選ぶと、ハミルトニアンを、

$$\mathcal{H} = nE_g + \sum_{\alpha=e,h} \sum_i \frac{\hat{p}_{\alpha,i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha=e,h \\ i \neq j}} \frac{e^2}{\epsilon_0 |\hat{r}_{\alpha,i} - \hat{r}_{\alpha,j}|} - \sum_{i,j} \frac{e^2}{\epsilon_0 \|\hat{r}_{e,i} - \hat{r}_{h,j}\|} \quad (1)$$

と書き下せる．ここで， $E_g$  は有効バンドギャップ， $e$  は電気素量， $\epsilon_0$  は比誘電率， $\hat{r}_{\alpha,i}$  と  $\hat{p}_{\alpha,i}$  は， $\alpha$  と  $i$  で指定される粒子の面内位置と運動量を表す演算子である．また，相対座標  $\mathbf{r} = (x, y)$  に対し， $|\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2}$  は同一面内の距離， $\|\mathbf{r}\| = \sqrt{x^2 + y^2 + d^2}$  は二つの面をまたぐ距離を表す．以後，励起子ボア半径  $a_B^* = 2\epsilon_0\hbar^2/m_e^2$  とリュードベリエネルギー  $Ry^* = e^2/2\epsilon_0a_B^*$  を長さとしてエネルギーの単位に選ぶ．

まず，変分モンテカルロ (VMC) 法により基底状態の近似形を求める．具体的には基底状態の波動関数を，ジャストロー型の，

$$\Psi_T = \mathcal{P}_e \exp(I_1 - I_2 - I_3), \quad (2)$$

$$I_1 = \sum_{\substack{\alpha=e,h \\ i < j}} \frac{c_1 |\mathbf{r}_{\alpha,i} - \mathbf{r}_{\alpha,j}|}{1 + p_1 |\mathbf{r}_{\alpha,i} - \mathbf{r}_{\alpha,j}|}, \quad (3)$$

$$I_2 = \sum_i \frac{c_2 \|\mathbf{r}_{e,i} - \mathbf{r}_{h,i}\| + q_2 \|\mathbf{r}_{e,i} - \mathbf{r}_{h,i}\|^2}{1 + p_2 \|\mathbf{r}_{e,i} - \mathbf{r}_{h,i}\|}, \quad (4)$$

$$I_3 = \sum_{i \neq j} \frac{c_3 \|\mathbf{r}_{e,i} - \mathbf{r}_{h,j}\| + q_3 \|\mathbf{r}_{e,i} - \mathbf{r}_{h,j}\|^2}{1 + p_3 \|\mathbf{r}_{e,i} - \mathbf{r}_{h,j}\|} \quad (5)$$

で近似する．ただし， $\mathbf{r}_{\alpha,i}$  は  $i$  番目の電子 ( $\alpha = e$ )，または正孔 ( $\alpha = h$ ) の面内の位置座標を表す．励起子を組んだ電子正孔間の結合とそれ以外の電子正孔間の結合の違いを表現するため，電子正孔間のジャストロー因子は 2 種類考え，それぞれを  $p_2, q_2$  および  $p_3, q_3$  というパラメーターで特徴づけている．また， $\mathcal{P}_e$  は， $n$  個の電子の位置座標  $\{\mathbf{r}_{e,i}\}_{1 \leq i \leq n}$  の入れ替えに関する対称化操作を表す．

パラメーター  $c_1$  と  $c_2$  を，カスプ条件 [21] を満たすように，

$$c_1 = \frac{2}{a_B^*}, \quad c_2 = \begin{cases} c_1 & (d = 0) \\ 0 & (d \neq 0) \end{cases} \quad (6)$$

に固定しておいて，残り 5 つの正のパラメーター  $p_1, p_2, p_3, q_2, q_3$  を，エネルギー期待値  $E_T = \langle \Psi_T | \mathcal{H} | \Psi_T \rangle / \langle \Psi_T | \Psi_T \rangle$  を最小化するように決定する．このとき， $E_T$  は， $|\Psi_T|^2$  を (正規化されていない) 確率密度関数として用いて， $E_L = \mathcal{H}\Psi_T/\Psi_T$  の平均値を確率論的サンプリングで評価すれば求まる．

次に，拡散モンテカルロ (DMC) 法により厳密な基底状態とそのエネルギーを求める．これは，状態を虚時間発展させて基底状態に収束させる手法である．ただしここでは，カスプ条件を計算に反映させるため， $\Psi_T$  をガイド関数として，基底状態の波動関数  $\Psi$  そのものではなく， $\Psi\Psi_T$  を求めている ( $\Psi$  は節を持たないので 正值関数に選べる)．このとき，基底状態のエネルギー  $E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi_T \rangle / \langle \Psi | \Psi_T \rangle$  は， $\Psi\Psi_T$  を (正規化されていない) 確率密度関数として

用いて， $E_L$  の平均値を確率論的サンプリングで評価すれば求まる．

一般に，励起子分子の束縛エネルギーが大きい方が，計算の収束が速く，誤差も小さい．そのため，励起子分子の束縛エネルギーが  $2 \times 10^{-4} Ry^*$  を超える  $d/a_B^* \leq 0.35$  の範囲に限って計算をおこなった．先行研究では， $d = d_c \approx 0.435a_B^*$  で励起子分子の束縛エネルギーが 0 になると指摘されているが [18]，小さすぎる束縛エネルギーは物理的意味が乏しい上に，DMC のデータから  $d_c$  を正確に決めようとすると，統計誤差や数値誤差を縮めるための長い計算時間と，不正確さを生みやすいデータ外挿を要する．そのためここでは， $d_c$  の評価はおこなっていない．

ポリ励起子の内部構造は電子-電子対分布関数，

$$g_{ee}(r) = \int \frac{\delta(r - |\mathbf{r}_{e,1} - \mathbf{r}_{e,2}|)}{2\pi r} \Psi^2 \prod_{\alpha,i} d^2\mathbf{r}_{\alpha,i} \quad (7)$$

により調べることができる (正孔-正孔対分布関数は電子と正孔の対称性から電子-電子対分布関数に一致する)．上式は電子が別の電子と距離  $r$  離れている確率分布を表す．ただし，DMC で求まるのは  $\Psi^2$  でなく  $\Psi\Psi_T$  なので， $\Psi - \Psi_T$  の 2 乗のオーダーの誤差を無視して，式 (7) に以下の近似を適用した．

$$\Psi^2 = 2\Psi\Psi_T - \Psi_T^2 + (\Psi - \Psi_T)^2 \sim 2\Psi\Psi_T - \Psi_T^2 \quad (8)$$

### 3. 結果

$n$  電子  $n$  正孔系の基底エネルギーを  $E_n$  とすると，ポリ励起子の安定性は  $E_{n-k} + E_k - E_n > 0$ ，( $1 \leq k \leq n$ ) である．実際，不等式の左辺は  $X_n$  を  $X_{n-k}$  と  $X_k$  に分けるのに必要なエネルギーなので，すべての  $k$  に対して不等式が成り立てば， $X_n$  は安定である．特に， $k = 1$  の場合の不等式の左辺，

$$S_n = (E_{n-1} + E_1) - E_n \quad (9)$$

を，解離エネルギーと呼ぶ．PL スペクトルの  $X_n$  由来のピークは， $X_n$  が  $X_{n-1}$  へ緩和する過程に対応して， $E_n - E_{n-1}$  のエネルギーの位置に現れる．一方， $X$  由来のピークは励起子のエネルギー  $E_1$  の位置に現れるので，解離エネルギー  $S_n$  は  $X$  由来のピークと  $X_n$  由来のピーク間のエネルギー間隔  $S_n = E_1 - (E_n - E_{n-1})$  に対応する．解離エネルギー  $S_n$  の言葉でポリ励起子  $X_n$  の安定性を表現すると，以下ようになる．

$$S_1 > 0 \quad (X_2) \quad (10)$$

$$S_2 > 0 \quad (X_3) \quad (11)$$

$$S_4 > 0 \text{ かつ } S_4 + S_3 - S_2 > 0 \quad (X_4) \quad (12)$$

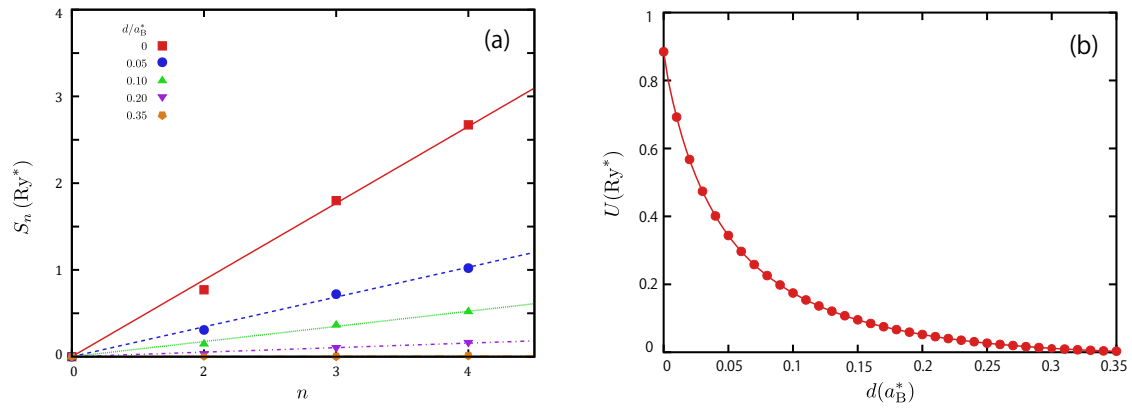


図1 (a) ポリ励起子の解離エネルギー  $S_n = E_{n-1} + E_1 - E_n$  と  $n$  の関係 ( $E_n$  は  $n$  電子  $n$  正孔系の基底エネルギー).  $d = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.35$  における  $S_n$ , ( $1 \leq n \leq 4$ ) をそれぞれ, 正方形, 円, 三角形, 逆三角形, 五角形で表した. 直線は  $U$  をパラメーターとして, データ点を  $S_n = U(n-1)$  で最小二乗フィッティングした結果. (b)  $U$  (結合エネルギー) の  $d$  依存性.

図1(a)は  $d/a_B^* = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.35$  における  $n$  と解離エネルギー  $S_n$  の関係を表している. 明らかに不等式  $S_n > 0$ , ( $1 \leq n \leq 4$ ),  $S_4 + S_3 - S_2 > S_4 > 0$  はすべて満たされている. 特に, 2つ目の不等式は  $X_4$  を2つの  $X_2$  に分けるのに必要なエネルギーが  $X_3$  と  $X$  に分けるのに必要なエネルギーよりも大きいことを示している.

図1(b)に示すように,  $d$  の値に関係なく, 得られた  $S_n$  のデータを,  $U$  をパラメーターとする線形関数,

$$S_n = U(n-1) \quad (13)$$

で非常に良くフィッティングできる. この  $S_n$  と  $n-1$  の比例関係は, バルク物質で観測されるエネルギー的に等間隔に並んだ  $X_n$  由来の PL ピークが, 2次元物質でも観測されることを示唆している. さらに, 式(9)と式(13)を漸化的に解くと, ポリ励起子のエネルギー  $E_n$  の近似表式として,

$$E_n = nE_1 - U \frac{n(n-1)}{2} \quad (14)$$

を得る. このとき,  $n(n-1)/2$  は  $n$  個の励起子から, 励起子2個の組を選ぶ組み合わせの数だから, 上式はすべての励起子の対の間に等価な強さの「化学結合」が生じていることを示している. そこで以下では, 1つのボンド結合を断ち切るのに必要なエネルギーという意味で,  $U$  を結合エネルギーと呼ぶ.

計算をおこなった  $0 \leq d \leq 0.35$  において,  $S_n$  と  $n-1$  の比例関係が常に成立しているので,  $U$  を  $d$  の関数としてプロットできる. これが図2である. 電子と正孔の層間距離  $d$  が増大すると, 電子正孔間引力が弱まるので,  $U$  は  $d$  の単調減少関数になる.  $U$  は励起子分子の束縛エネルギーに近い値をとるので,

$U$  が0となる  $d$  の臨界値が存在することが予測されるが, 励起子分子の束縛エネルギーが0になる  $d$  の臨界値を求めるのを避けたのと同様の理由により, この  $d$  の臨界値を求めることはしていない. それでも,  $S_n$  と  $n-1$  の比例関係が  $d$  によらず成り立っていることから,  $d$  を大きくしたときに,  $X_2, X_3, X_4$  がほとんど同時に不安定になることを予想できる.

図2は  $d/a_B^* = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.35$  における  $n = 2, 3, 4$  の電子-電子対分布関数  $g_{ee}(r)$  を表している.  $g_{ee}(r)$  は電子と電子の避けあいを表すため, そのピーク位置を励起子間距離の目安とすることができる. ピーク位置を詳しく見ると,  $X_2$  のピークは  $X_3, X_4$  のピークより僅かに右に位置している. このことは  $X_2$  の結合長が  $X_3$  や  $X_4$  の結合長より長いことを示している.

この結果からポリ励起子の幾何学な形状を推測す

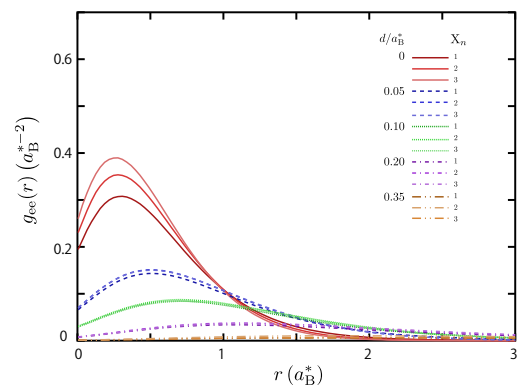


図2  $d = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.35$  における電子-電子対分布関数をそれぞれ実線, 破線, 点線, 一点破線, 二点破線で表す.  $X_2, X_3, X_4$  の結果をそれぞれ異なる色で示した.

ると、 $X_2$  と  $X_3$  はそれぞれ励起子がダンベル型、正三角形型に配置した形状を持つと予想できる。このとき、3体相互作用的な安定化によって、 $X_3$  の結合長が  $X_2$  の結合長より僅かに短いのだと考えられる。一方、 $X_4$  については、すべての励起子間距離が等しくなるような励起子の幾何学的配置は存在しない。このことから、 $X_4$  の内部では励起子が液体のように振舞っていると予想される。

Fig.1(a) を細部まで見直すと、 $S_2$  はフィッティングした直線の若干下に位置し、 $S_3$  は直線の若干上に位置していることに気づく。上述のように、 $X_2$  には3体相互作用的な安定化がないので、結合長が長め(結合が弱め)になって、 $S_2$  が小さめになるが、3体相互作用的な安定化が効く  $X_3$  では結合長が短め(結合が強め)になるので、 $S_3$  が大きめの値をとったと解釈できる。また、すべての励起子間の距離が等しい幾何学的配置をとれない  $X_4$  は、やや中途半端な状況になるため、 $S_4$  が直線の直上に位置したと考えられる。

#### 4. まとめ

二重二層グラフェンのタイプ II ファンデルワールスヘテロ構造を念頭に、 $n$  個の電子と  $n$  個の正孔が、それぞれ距離  $d$  離れた異なる平面に閉じ込められた二次元多谷半導体系のモデルを構築し、そこでのポリ励起子(励起子  $n$  量体)  $X_n$  の形成について調べた。この系では同じ有効質量を持つ電子と正孔が、スピンとバンドの谷構造に由来する 4 つの内部自由度を持つため、負符号問題の影響なく、量子拡散モンテカルロ法により、基底エネルギーを正確に評価することができる。計算の結果、 $d$  が大きすぎなければ励起子 4 量体まで ( $X_n, n \leq 4$ ) 安定に存在することを示し、 $X_n$  から励起子  $X$  を 1 つ分離するのに必要なエネルギー(分離エネルギー)が、 $n-1$  に比例することを見出した。この結果は、 $X_n$  内部で励起子間に等価な「化学結合」が形成され、その結合の強さが  $n$  に依存しないことを示している。

---

[1] G. Calzaferri: Chem. Phys. Lett. **87**, 443 (1982).  
 [2] S. Bubin, O. V. Prezhdo and K. Varga: Phys. Rev. A **87**, 054501 (2013).  
 [3] A. G. Steele, W. G. McMullan and M. L. W. Thewalt: Phys. Rev. Lett. **59**, 2899 (1987).  
 [4] J. Omachi, T. Suzuki, K. Kato, N. Naka, K. Yoshioka and M. Kuwata-Gonokami: Phys. Rev. Lett. **111**, 026402 (2013).  
 [5] M. Zukerstein, F. Trojánek, M. Kozák and P. Malý: J. Lumin **231**, 117774 (2021).

[6] J. S.-Y. Wang and C. Kittel: Phys. Lett. A **42**, 189 (1972).  
 [7] A. C. Cancio and Y.-C. Chang: Phys. Rev. B **42**, 11317 (1990).  
 [8] H. Katow, J. Usukura, R. Akashi, K. Varga and S Tsuneyuki: Phys. Rev. B, **95** 125205 (2017).  
 [9] J. I. A. Li, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Hone, A. Levchenko and C. R. Dean: Phys. Rev. Lett. **117**, 046802 (2016).  
 [10] J. I. A. Li, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Hone and C. R. Dean: Nat. Phys. **13**, 751 (2017).  
 [11] G. W. Burg, N. Prasad, K. Kim, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. H. MacDonald, L. F. Register and E. Tutuc: Phys. Rev. Lett. **120**, 177702 (2018).  
 [12] Z. Wang, D. A. Rhodes, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. C. Hone, J. Shan and K. F. Mak: Nature **574**, 76, (2019).  
 [13] E. C. Regan, D. Wang, E. Y. Paik, Y. Zeng, L. Zhang, J. Zhu, A. H. MacDonald, H. Deng and F. Wang: Nat. Rev. Mater. **7**, 778 (2022).  
 [14] V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, E. E. Onishchenko, M. L. Skorikov, A. V. Novikov and D. N. Lobanov: JETP Lett. **94**, 63 (2011).  
 [15] S. Conti, S. Saberi-Pouya, A. Perali, M. Virgilio, F. M. Peeters, A. R. Hamilton, G. Scappucci and D. Neilson: npj Quantum Mater. **6**, 41 (2021).  
 [16] T. Tsuchiya and S. Katayama: Solid-State Electron. **42**, 1523 (1998).  
 [17] M. Y. J. Tan, N. D. Drummond and R. J. Needs: Phys. Rev. B **71**, 033303 (2005).  
 [18] A. D. Meyertholen and M. M. Fogler: Phys. Rev. B **78**, 235307 (2008).  
 [19] R. M. Lee, N. D. Drummond and R. J. Needs: Phys. Rev. B **79**, 125308 (2009).  
 [20] K. Ooe, A. Miyamae and K. Asano: J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 073702 (2023).  
 [21] T. Kato: Comm. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957).