

# 二次元多谷半導体における荷電ポリ励起子

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>

## Charged 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 perform a diffusion Monte Carlo study on the excitonic complexes in the electron-hole (e-h) bilayer systems realized in multivalley semiconductors. Our focus is on charged polyexcitons consisting of  $n$  e-h pairs plus one excess electron. By introducing the spin and two-valley degrees of freedom for each carrier, one can relax Pauli-blocking effects. Consequently, we find stable charged polyexcitons up to  $n = 3$  for small interlayer distances. It turns out that the separation energies required to remove an exciton from charged polyexcitons increase linearly with  $n$ , suggesting that each pair of excitons is bound by an identical “chemical bond,” irrespective of the number  $n$ . Also, each exciton exhibits an “affinity” with the excess electron.

### 1. 背景

半導体を光励起すると、電子とその抜け穴である正孔が共存した電子正孔系を実現できる。そこでは、原子や分子に類似した、励起子 ( $X$ )、励起子分子 ( $X_2$ )、ポリ励起子 ( $X_n$ ) の存在や、これらに電子が1個が結合した、荷電励起子 ( $X^-$ )、荷電励起子分子 ( $X_2^-$ )、荷電ポリ励起子 ( $X_n^-$ ) などの存在が考えられる。しかし、実際にはポリ励起子  $X_n$  ( $n \geq 3$ ) や荷電ポリ励起子  $X_n^-$  ( $n \geq 2$ ) は通常は観測されない。これは、電子がスピンのみを内部自由度として持つ場合、パウリ排斥律により2個以上の電子が同じ位置を占めることができないからである [1, 2]。一方、半導体が伝導帯や価電子帯に多谷構造を持つ場合、電子はスピンの加えて谷自由度を内部自由度として持つため、ポリ励起子  $X_n$  ( $n \geq 3$ ) や荷電ポリ励起子  $X_n^-$  ( $n \geq 2$ ) の形成が許される [6–8]。特に荷電ポリ励起子については、 $n$  ドープされた単層  $WS_2$  や  $WSe_2$  において  $X_2^-$  が発光スペクトルのピークとして観測されている [3–5]。

励起子複合体の形成では、谷自由度以外に、空間的な次元も重要な役割を担う。2次元系では、面への閉じ込めによって励起子の束縛エネルギーが3次元に比べて4倍になるため、2次元多谷半導体系が荷電ポリ励起子の形成に有利だと考えられる。2次元多谷半導体系の候補の一つが二重二層グラフェンの type-II ヘテロ構造 [9, 10] である。二層グラフェンは伝導帯と価電子帯に K 点と K' 点に対称なバンド構造を持ち、電子と正孔は4つの内部自由度を持つ。そのため、 $X_2^-$  や  $X_3^-$  などの荷電ポリ励起子が安定に存在し得る。

本研究では、二重二層グラフェンを念頭に置き、拡散モンテカルロ (DMC) 法 [11–15] を適用し、荷電ポリ励起子の形成可能性を検証した。電子と正孔は共に2つの谷と上下スピン併せて4つの内部自由度を持ち、それぞれが距離  $d$  離れた異なる平面に閉じ込められているとした。 $n+1$  電子と  $n$  正孔の基底状態を考えると、 $n \leq 3$  であれば、負符号問題を回避して DMC を適用できる。その結果、十分小さい  $d$  に対し荷電ポリ励起子が形成され、全ての励起子の間に等価な「化学結合」が、全ての励起子と電子の間に等価な「電子親和力」が生じることがわかった [16]。

### 2. モデルと方法

同じ有効質量  $m$  を持つ  $n_e = n + 1$  個の電子と  $n_h = n$  個の正孔 ( $1 \leq n \leq 3$ ) が、距離  $d$  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。電子と正孔のバンドはどちらも2つの谷を持つとする。 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  近似の下では、ハミルトニアンを以下のように表せる。

$$\mathcal{H} = - \sum_{\substack{\alpha=e,h, \\ 1 \leq i \leq n_\alpha}} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\alpha,i}^2 + \sum_{\substack{\alpha=e,h, \\ 1 \leq i < j \leq n_\alpha}} \frac{e^2}{\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\alpha,i} - \mathbf{r}_{\alpha,j}|} - \sum_{\substack{1 \leq i \leq n_e, \\ 1 \leq j \leq n_h}} \frac{e^2}{\epsilon_0 \|\mathbf{r}_{e,i} - \mathbf{r}_{h,j}\|}, \quad (1)$$

ここで、 $e$  は素電荷、 $\epsilon_0$  は比誘電率、 $\hat{\mathbf{r}}_{\alpha,i}$  は、 $i$  番目の電子 ( $\alpha = e$ ) 及び正孔 ( $\alpha = h$ ) の面内座標、 $\nabla_{\alpha,i}$  は  $\hat{\mathbf{r}}_{\alpha,i}$  に対応するナブラ演算子であり、添え字  $i = 1, 2, 3, 4$  は、電子 (正孔) のスピン  $s$  と谷  $v$  が  $(s, v) = (\uparrow, K), (\downarrow, K), (\uparrow, K'), (\downarrow, K')$  という意味である。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、 $\|\mathbf{r}\| = \sqrt{x^2 + y^2 + d^2}$  は面間の距離を表す。以後、3次元の励起子 Bohr 半径  $a_B^* = 2\epsilon_0\hbar^2/me^2$  と励起子 Rydberg  $Ry^* = e^2/2\epsilon_0a_B^*$  を長さとしてエネルギーの単位に選ぶ。

拡散モンテカルロ (DMC) 法の下準備として、まず変分モンテカルロ (VMC) 法を行う。VMC では、Jastrow 型の試行波動関数、

$$\Psi_T = \mathcal{P}_e \exp(I_1 + I_2 - I_3 - I_4), \quad (2)$$

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

$$I_2 = \sum_{1 \leq i < j \leq n_h} \frac{c_2 |\mathbf{r}_{h,i} - \mathbf{r}_{h,j}|}{1 + p_2 |\mathbf{r}_{h,i} - \mathbf{r}_{h,j}|}, \quad (4)$$

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

$$I_4 = \sum_{\substack{i_e \neq i_h \\ 1 \leq i_\alpha \leq n_\alpha}} \frac{c_4 \|\mathbf{r}_{e,i_e} - \mathbf{r}_{h,i_h}\| + q_4 \|\mathbf{r}_{e,i_e} - \mathbf{r}_{h,i_h}\|^2}{1 + p_4 \|\mathbf{r}_{e,i_e} - \mathbf{r}_{h,i_h}\|}, \quad (6)$$

を考える。励起子を組んだ電子正孔間の相関とそうでない電子正孔間の相関を区別するため、電子正孔間の Jastrow 因子を 2 種類導入し、 $n_e$  個の電子の位置座標  $\{\mathbf{r}_{e,i}\}_{1 \leq i \leq n_e}$  の入れ替えに関する対称化操作を  $\mathcal{P}_e$  と書いた。

パラメーター  $c_k (k = 1, 2, 3, 4)$  は、カスプ条件 [17] を満たすように、

$$c_1 = c_2 = \frac{2}{a_B^*}, \quad (7)$$

$$c_3 = c_4 = \begin{cases} 2/a_B^* & (d = 0) \\ 0 & (d \neq 0) \end{cases}, \quad (8)$$

に固定し、残りの正のパラメーター  $p_k (k = 1, \dots, 4)$  と  $q_k (k = 3, 4)$  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定める。このとき  $E_T$  の計算では、Markov 連鎖法により  $\Psi_T^2$  に従って確率分布する仮想粒子の集団を生成して、 $E_L = \mathcal{H}\Psi_T / \Psi_T$  の平均値をサンプリングにより評価する。

次に、DMC を適用して厳密な基底状態の波動関数  $\Psi$  とそのエネルギー  $E$  を求める。DMC は虚時間  $\tau$  方向に時間発展させた波動関数  $\Psi_\tau$  が  $\tau \rightarrow +\infty$  で  $\Psi$  に収束することを利用する。この  $\Psi_\tau$  は拡散方程式に従うので、酔歩運動していく仮想粒子集団の確率分布と等価である。したがって、VMC と同様にサンプリングで  $E$  を評価できる。ただし、Coulomb 相互作用の発散を回避するカスプ条件を反映させるため、 $\Psi_\tau$  そのものでなく  $\Psi_\tau \Psi_T$  の虚時

間発展を考える必要がある [11]、酔歩運動を使って  $\Psi \Psi_T = \Psi_{\tau \rightarrow +\infty} \Psi_T$  に従って分布する仮想粒子集団を生成し、 $E_L$  の平均値をサンプリングで評価することで、 $E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi_T \rangle / \langle \Psi | \Psi_T \rangle$  を求めることになる。

励起子複合体の内部構造を調べる際には動径対分布関数

$$g_{\alpha\alpha}(r) = \int \prod_{\alpha,i} d^2 \mathbf{r}_{\alpha,i} \delta(r - |\mathbf{r}_{\alpha,1} - \mathbf{r}_{\alpha,2}|) \Psi^2, \quad (9)$$

に注目する。種類  $\alpha (= e, h)$  と  $\alpha' (= e, h)$  の 2 粒子の相対距離が  $r$  から  $r + dr$  の範囲にある確率が  $g_{\alpha\alpha}(r)dr$  である。ただし、DMC で求まるのは  $\Psi^2$  でなく  $\Psi \Psi_T$  なので、上式右辺で  $\Psi - \Psi_T$  の二次を無視し、

$$\Psi^2 = 2\Psi \Psi_T - \Psi_T^2 + (\Psi - \Psi_T)^2 \sim 2\Psi \Psi_T - \Psi_T^2, \quad (10)$$

と近似した。

### 3. 結果

本題の荷電ポリ励起子について述べる前に、昨年の光物性研究会でも発表したポリ励起子  $X_n$  の結果 [14] を復習しておく。 $n$  電子正孔対 ( $n_e = n_h = n$ ) の基底エネルギーを  $E_n$  とし、そこから励起子の一つを引き剥がすのに必要なエネルギー (解離エネルギー) を、

$$S_n = E_{n-1} + E_1 - E_n, \quad (11)$$

により定めると、大きすぎない電子正孔面間距離  $d$  に対しては、 $S_n$  の  $n$  依存性について、 $U$  をパラメーターとする線形フィッティング

$$S_n \approx U(n-1), \quad (12)$$

が高精度で成り立つというのが結果の核心だった。一つの励起子に着目すると、その周りに  $n-1$  個の励起子が存在するので、この結果はどの励起子の間にも等価な「化学結合」が生じ、 $U$  がその「結合エネルギー」の意味を持つことを意味している。このとき、ポリ励起子は ( $n$  によらず)  $U > 0$  である限り安定である。

さて、荷電ポリ励起子  $X_n^-$  の結果に話を戻し、ポリ励起子の場合にならって、 $n$  電子正孔対と 1 個の余剰電子からなる系 ( $n_e = n+1, n_h = n$ ) の基底エネルギーを  $E_n^-$  として、解離エネルギーを、

$$S_n^- = E_{n-1}^- + E_1 - E_n^-, \quad (13)$$

と定めよう。ここで登場した解離エネルギー  $S_n$  や  $S_n^-$  は、発光スペクトルを通じて直接的に観測可能である。実際、ポリ励起子  $X_n$  および荷電ポリ励起子

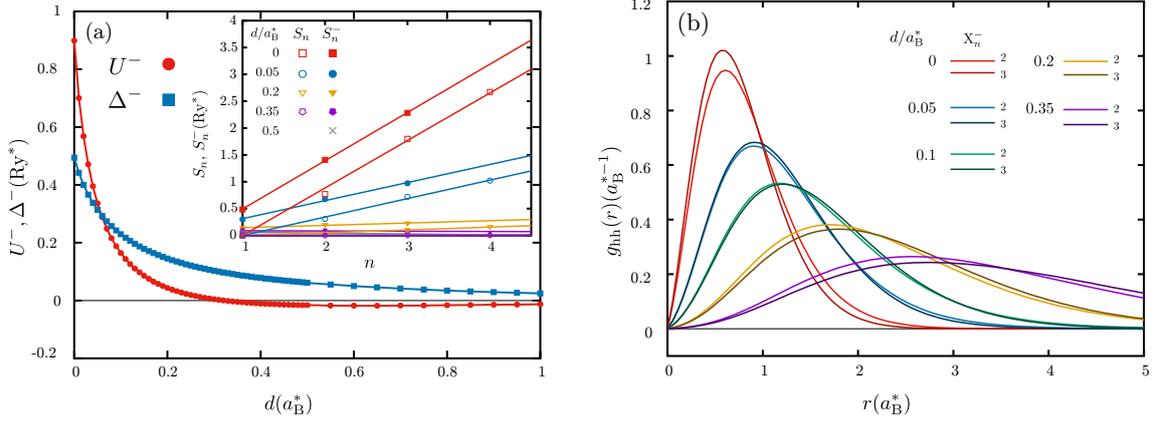


図1 (a) 荷電ポリ励起子の結合エネルギー  $U^-$  と電子親和力  $\Delta^-$  の電子正孔層間距離  $d$  に対する依存性。 $U^-$  と  $\Delta^-$  はそれぞれ挿入図に示した  $S_n^-$  のフィッティング直線の傾きと切片に対応する。(挿入図)  $d/a_B^* = 0, 0.05, 0.2, 0.35$  における  $S_n$  と  $S_n^-$  の  $n$  依存性、およびそれらの線形フィッティング。(b) 挿入図に対応する  $d$  での正孔動径対分布関数  $g_{hh}(r)$ 。

$X_n^-$  由来の発光ピークは、それらがそれぞれ  $X_{n-1}$ 、 $X_{n-1}^-$  に緩和する過程から生じ、 $E_n - E_{n-1}$  および  $E_n^- - E_{n-1}^-$  のエネルギー位置に現れる。したがって、それらのピークと、 $E_1$  に位置する励起子の発光ピークとのエネルギー間隔が  $S_n$  や  $S_n^-$  を与える。

図1(a)の挿入図は、電子正孔面間距離  $d/a_B^* = 0, 0.05, 0.2, 0.35, 0.5$  で計算された、ポリ励起子  $X_n$  および荷電ポリ励起子  $X_n^-$  の解離エネルギー  $S_n$  および  $S_n^-$  の  $n$  依存性を示している。既に述べたように、ポリ励起子の解離エネルギー  $S_n$  の  $n$  依存性については、どの  $d$  においても、式(12)の線形フィッティングが高精度で成立している。今回新たに、荷電ポリ励起子の解離エネルギー  $S_n^-$  の  $n$  依存性についても、 $d$  の値によらず、 $U^-$  と  $\Delta^-$  をパラメーターとする線形フィッティング

$$S_n^- \approx U^-(n-1) + \Delta^-, \quad (14)$$

が高精度で成り立つことが明らかになった(フィッティングは最小二乗法による)。

一つの励起子に着目すると、その周りに  $n-1$  個の励起子と一つの余剰電子が存在するから、式(14)は、どの励起子間にも等価な「化学結合」が生じ、各励起子と余剰電子の間にも等価な「電子親和力」が生じることを意味している。以降ではこの物理的意味に鑑み、式(14)が表す直線の傾き  $U^-$  を「結合エネルギー」、切片  $\Delta^-$  を(励起子一個あたりの)「電子親和力」と呼ぶことにする。ポリ励起子の  $U$  と荷電ポリ励起子の  $U^-$  が、同じ「結合エネルギー」の意味を持つことは、小さな  $d$  において、 $S_n$  と  $S_n^-$  の線形フィッティングを比べたとき、両者がほぼ平行である(つまり  $U \approx U^-$  が成立する)ことから理

解できる。

図1(a)は、荷電ポリ励起子の結合エネルギー  $U^-$  と電子親和力  $\Delta^-$  を  $d$  の関数として示したものである。 $d$  が増大すると、電子正孔間引力が弱まるので、両者はともに  $d$  の単調減少関数になる。このとき、 $d/a_B^* = 0$  では  $U^- > \Delta^-$  だが、 $d$  が大きくなると  $U^-$  が  $\Delta^-$  より早く減衰して、両者の大小関係が逆転する。この現象を励起子と水素原子の類似性に着目して考えよう。分子軌道は原子軌道より低いエネルギーを持つため、水素分子の結合エネルギーは水素原子の電子親和力より大きい。同じ理由で、荷電ポリ励起子でも  $d/a_B^* = 0$  において  $U^-$  は  $\Delta^-$  より大きいと予想できる。一方、 $d/a_B^* \neq 0$  では、励起子が電気双極子として振舞う[19]。その結果、2つの励起子の間には双極子-双極子相互作用  $\sim e^2 d^2 / r^3$  (斥力) と van der Waals 相互作用  $\propto r^{-6}$  (引力) が働く[18]。一方、励起子と電子間には、電子-双極子相互作用  $\sim e^2 d^2 / 2r^3$  (斥力) と、電子が誘起する双極子と電子間の相互作用  $\propto r^{-4}$  (引力) が働く[20]。斥力は後者が前者に比べて大きさが半分、引力は後者の方が前者より強い。そのため  $d$  が大きくなると、 $U^-$  と  $\Delta^-$  の大小関係が逆転すると考えられる。

図1(a)から、 $d/a_B^* \geq 0.322$  で  $U^- < 0$  となり、当該領域の励起子間相互作用が斥力的であることを見て取れる。それでも、大きすぎない  $d$  に対しては、 $S_n^- \approx U^-(n-1) + \Delta^- > 0$  が満たされ、荷電ポリ励起子はなお安定に存在し続ける。

図1(b)は、いくつかの  $d/a_B^*$  に対して計算した、 $X_n^-$  ( $n=2, 3$ ) の正孔動径対分布関数  $g_{hh}(r)$  を示している。各正孔は電子と励起子を形成していると考えられるため、正孔間の避けあいを表す  $g_{hh}(r)$  の

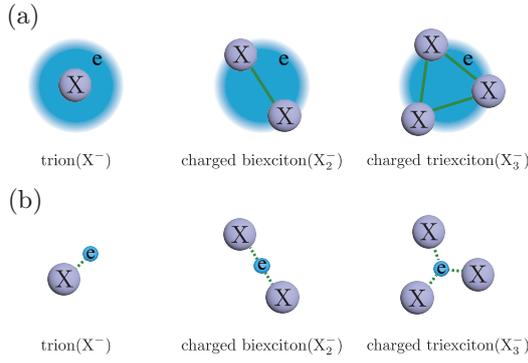


図2 (a)  $d$ が小さい場合、(b)  $d$ が大きい場合の荷電ポリ励起子の概略

ピークの位置は、励起子間の結合長の目安を与えると考えられる。同じ  $d$  の値で比較すると、 $g_{hh}(r)$  のピークの位置は励起子数  $n$  にはほとんど依存しない。この結果は、全ての励起子の間に同じ強さ  $U^-$  の化学結合が生じているという結論に整合するものである。

以上の結果を踏まえ、荷電ポリ励起子の内部構造を議論する。図2(a)は、 $d$ が小さい場合の荷電ポリ励起子の内部構造を表している。全ての励起子の間に等価な「化学結合」が生じており、励起子間距離が等しいということから、 $X_2^-$  と  $X_3^-$  では励起子がダブル型、正三角形型に骨格を作っており、余剰電子は非局在化し、電子親和力によって緩く結合している。一方、図2(b)は、 $d$ が大きい場合の荷電ポリ励起子の内部構造を表している。 $d$ が大きく、 $U^- < 0$  となったときは励起子間に斥力が働いており、余剰電子が電子親和力によって励起子を引きとどめることで、荷電ポリ励起子が安定化している。

#### 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、 $n+1$ 個の電子と $n$ 個の正孔 ( $1 \leq n \leq 3$ )が、それぞれ距離 $d$ だけ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をモデルに、荷電ポリ励起子  $X_n^-$  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、バンドの多谷構造とスピンの由来する4つの内部自由度を持つため、負符号問題を回避して拡散モンテカルロ法によって基底エネルギーを厳密に評価できる。計算の結果、 $X_3^-$ までが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  $S_n^-$  が、 $n$ の線形関数  $S_n^- = U^-(n-1) + \Delta^-$  になることを見出した。この結果は、 $X_n^-$ の内部では全ての励起子間に等価な「化学結合」 $U^-$ が生じ、かつ全ての励起子と余剰電子の間に等価な「電子親和力」 $\Delta^-$ が生じていることを意味している。電子と正孔

に遡ると、例えば  $X_3^-$  では7体問題を考えていることになる。このような複雑な多体系が、励起子と余剰電子を基本要素とする簡潔な描像で記述できてしまうことは非自明なことである。

- 
- [1] G. Calzaferri: Chem. Phys. Lett. **87**, 443 (1982).
  - [2] J. Usukura, *et al.*: Phys. Rev. B **59**, 5652 (1999).
  - [3] K. Hao, *et al.*: Nat. Commun. **8**, 15552 (2017).
  - [4] Z. Ye, *et al.*: Nat. Commun. **9**, 3718 (2018).
  - [5] M. Zinkiewicz, *et al.*: Nano Lett. **21**, 2519 (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, *et al.*: Phys. Rev. B, **95** 125205 (2017).
  - [9] J. I. A. Li, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **117**, 046802 (2016).
  - [10] G. W. Burg, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **120**, 177702 (2018).
  - [11] W. M. C. Foulkes, *et al.*: Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).
  - [12] T. Tsuchiya and S. Katayama: Solid-State Electron. **42**, 1523 (1998).
  - [13] M. Y. J. Tan, *et al.*: Phys. Rev. B **71**, 033303 (2005).
  - [14] K. Ooe, A. Miyamae and K. Asano: J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 073702 (2023).
  - [15] E. Mostaani, *et al.*: Phys. Rev. B **108**, 035420 (2023).
  - [16] K. Ooe and K. Asano: Phys. Rev. B **110**, 115422 (2024).
  - [17] T. Kato: Comm. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957).
  - [18] R. M. Lee, *et al.*: Phys. Rev. B **79**, 125308 (2009).
  - [19] Y. E. Lozovik and V. Yudson: JETP **22**, 274 (1975).
  - [20] O. Witham, *et al.*: Phys. Rev. B **97**, 075424 (2018).