

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05391

研究課題名(和文) 遷移金属カルコゲナイド層状物質における励起子光学応答の理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study on optical responses of excitons in monolayer transition-metal dichalcogenides

研究代表者

鈴浦 秀勝 (Suzuura, Hidekatsu)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10282683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：半導体を光励起すると電子と正孔が生成されクーロン引力により励起子が形成される。遷移金属カルコゲナイド層状物質は2次元構造により外部環境は真空中で相互作用を遮蔽する要因がなく強く束縛された励起子が光学応答を支配している。本研究では励起子に対する動的遮蔽効果を評価する計算手法を開発した。励起子応答の有機溶媒や化合物半導体固体基板などの外部誘電環境に対する依存性を解明し、光学スペクトルの制御可能性について議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体中の励起子形成に対する動的遮蔽効果は光学応答に影響を及ぼす重要な問題と古くから認識されていたが、非線形固有値問題に帰着され十分な解析がなされていなかった。本研究では、励起子の固有状態を求めることなく、応答関数を直接計算することにより動的遮蔽を考慮した束縛エネルギーを評価する手法を開発し、層状物質の外部環境を制御することで光学応答の変調が可能であることを示した。動作波長の可変性を実現することで光学デバイスへの応用が広がると期待される。

研究成果の概要(英文)：Optical excitation in semiconductors generates electrons and holes and the Coulomb attraction causes formation of the electron-hole bound state what we call exciton. In a monolayer transition-metal dichalcogenide, the exciton plays a dominant role in its optical response because there is no dielectric environment giving rise to screening outside the two-dimensional electronic system. In this study, we have developed a theoretical method to evaluate the dynamical screening effect for excitons. We calculated exciton absorption spectra under several types of dielectric material such as organic solvents and compound semiconductor substrates and discussed the control of optical responses.

研究分野：物性理論

キーワード：励起子 遮蔽効果 光学応答 層状物質

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

単層グラフェンの剥離の成功により真の2次元電子系の物理が大きく進展した。電荷注入しなければフェルミ面の状態密度が消失しゼロギャップ半導体と呼ばれることもあったが、実際には有限の伝導率を持つ金属であり、実験的にも立証された。つまり、エネルギーギャップが存在しないことから半導体デバイスへの応用は困難である。

しかし、程なくして、遷移金属カルコゲナイド層状物質の剥離による単層半導体物質が実現され、輸送現象にとどまらず、光物性分野でも研究が拡大した。電子と正孔の束縛状態である励起子は、束縛エネルギーが数百ミリ電子ボルトのオーダーに及び、室温においても吸収端付近の光学応答を支配している。

2次元構造の特徴を活かし、外部環境により系の誘電性を制御可能である。クーロン相互作用の遮蔽効果を増強、あるいは、抑制することによる光学スペクトル変調という応用と同時に、電子正孔系における相互作用の遮蔽効果という基礎物性を解明する舞台となることが期待される。

さらに、スピン軌道相互作用が強く大きなスピン分裂が実現しているとともに、エネルギーバンドの谷構造に起因した擬スピン自由度も絡まり、多自由度系の示す多彩な物理現象の解明につながる研究対象とも考えられる。

### 2. 研究の目的

遷移金属カルコゲナイド層状物質における励起子光学応答を理論的に解明する。特に、クーロン相互作用の遮蔽効果に着目し、誘電環境の違いに依存した吸収スペクトルに対する動的遮蔽効果を解明する。さらに、その過程で得られた知見を元に、スピン軌道相互作用の強い系における電磁応答や、励起子応答に対する不純物散乱効果、非線形光学応答などの計算も実施する。

### 3. 研究の方法

励起子束縛状態を形成する電子正孔間相互作用に対する動的遮蔽効果を理論的に評価するために、計算量が膨大となる周波数依存した相互作用を含む非線形固有値問題を解く手法が一般的に用いられることが多い。本研究では、計算コストのより低い、グリーン関数法に基づくダイアグラム展開により、励起子の固有状態を求めることなく、電磁場に対する応答関数を与える頂点関数を数値的に直接計算する。久保公式により応答関数から光学伝導率などの物理量が得られるので、そこから実験的に測定可能な量の誘電環境、電子格子相互作用、不純物散乱、スピン軌道相互作用などの様々な要因に対する系統的な依存性を明らかにする。

### 4. 研究成果

ここでは、主な結果である励起子束縛エネルギーに対する(1)共鳴型誘電関数による動的遮蔽効果、(2)極性分子溶媒の配向分極による遮蔽効果、(3)化合物半導体基板物質による遮蔽効果、の3つについて簡潔に説明し、最後に、その他の成果について、それぞれ、短く述べる。

#### (1) 共鳴型誘電関数による動的遮蔽効果

誘電体中では分極によりクーロン相互作用が遮蔽され励起子束縛エネルギーは減少する。誘電率 $\varepsilon(\omega)$ が

$$\frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \left( \frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_\infty} \right) \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2}$$

で与えられる共鳴型誘電分散を持つ場合の励起子束縛エネルギー $E_B$ を計算した。これは共鳴周波数 $\omega_0$ で振動する分極が存在し、低周波数極限( $\omega = 0$ )では遮蔽が効いて静的誘電率 $\varepsilon_0$ により遮蔽され、高周波数極限( $\omega = \infty$ )においては背景の誘電率 $\varepsilon_\infty$ のみが遮蔽要因となる状況を記述している(従って、 $\varepsilon_\infty < \varepsilon_0$ を満たす)。

誘電関数が周波数依存性を持つということは、相互作用に遅延効果を考慮することと同等であり、時間変動を取り入れることから動的遮蔽効果と呼ぶ。光学伝導率(吸収スペクトル)を久保公式によるグリーン関数法によるダイアグラム展開で計算する手法では、電子正孔間相互作用に梯子近似を適用し、共鳴周波数を持つ光学フォノンを電子か正孔が放出した後、もう一方が吸収する過程を取り入れることで等価な状況を表現できる。

励起子束縛エネルギーの計算結果を図1に示す。誘電関数の共鳴周波数における発散や共鳴周波数を越えた時の負の誘電率などの特異的な振る舞いにより、束縛エネルギーに対する影響を簡便な方法で評価することは困難である。しかし、計算結果は共鳴周波数が小さい極限では遮

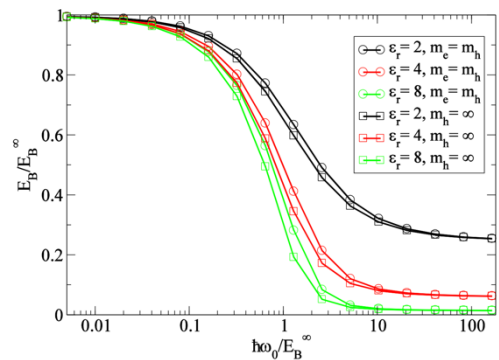


図1：共鳴型誘電関数により遮蔽された場合の束縛エネルギーの計算結果。横軸は共鳴周波数、縦軸は束縛エネルギーを示す。エネルギーを背景誘電率下の束縛エネルギー $E_B^\infty$ で規格化した。

蔽が生じず物質固有の背景誘電率で決まる値 $\epsilon_B^0$ に、逆の極限では誘電率比 $\epsilon_r = \epsilon_0/\epsilon_\infty$ に応じて遮蔽が効き束縛エネルギーが抑制され、中間では両極限の値を単調につなぐという特異性のない単純な結果が得られた。また、電子と正孔の有効質量 $m_e$ と $m_h$ の比に対する依存性は小さい。

近年、日本発のポストシリコン太陽電池材料として期待されているハロゲン化鉛ペロブスカイトは、通常の化合物半導体と異なり、誘電率比 $\epsilon_r$ が大きな励起子系であり、この結果が光学応答の解析に役立つと期待される。

## (2) 極性分子溶媒の配向分極による遮蔽効果

単層遷移金属ダイカルコゲナイドのバンド間遷移近傍の光学応答は励起子状態に支配されており、誘電環境の制御によるスペクトル変調の提案がなされている。そのひとつとして、静的誘電率の非常に大きな有機溶媒に浸すことにより電子正孔間相互作用を遮蔽し束縛エネルギーを抑制する試みがなされた[文献：Y.Lin, et al., *Nano Letters* 14 (2014) 5569]。誘電率比 $\epsilon_r$ が10を超える有機溶媒でも試され、遮蔽が有効であれば束縛エネルギーが100分の1になると期待されたが、励起子共鳴エネルギーのシフトは僅かであった。著者らはこの結果を、遮蔽により束縛が強く抑制されると同時に、電子の自己エネルギーも遮蔽の影響を受けバンドギャップが縮小し、両者の結果が相殺して励起子共鳴エネルギーはほとんど変化しないと解釈している。

この結果を検証するため、極性分子系が示すデバイ緩和型誘電関数

$$\frac{1}{\epsilon(\omega)} = \frac{1}{\epsilon_\infty} + \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \frac{\gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2}$$

による動的遮蔽がある場合の励起子束縛エネルギーを計算したところ、緩和定数 $\gamma$ が現実的な値を取る範囲では励起子束縛エネルギーはほとんど変化しなかった。これは分子の配向分極による誘電関数に対する静的遮蔽近似は破綻していることを意味する。一般的に極性分子の回転エネルギーは室温程度の熱励起で乱されるほど小さく、室温でも安定に存在する束縛エネルギーを持つ励起子分極には追従できず電子正孔間引力の遮蔽には寄与しない。つまり、たとえ巨大な静的誘電率を有するとしても、有機溶媒によるこの系の励起子光学応答の制御は実現困難であると結論付けられる。

## (3) 化合物半導体基板物質による遮蔽効果

一般的に基板物質として用いられる化合物半導体の誘電率の周波数依存性は小さいが元素の組み合わせにより様々な値を取り得る。励起子光学応答の基板誘電率に対する依存性を明らかにするため、一定の背景誘電率 $\epsilon_b$ を変化させて吸収スペクトルを計算した結果を図2に示す。ただし、吸収スペクトルを得るには、束縛エネルギーを与える電子正孔間引力に加えて、電子の自己エネルギーを考慮する必要があり、ここではハートリー・フォック近似により評価した。

完全占有された価電子帯の電子には交換相互作用（ここではフォック項）によるエネルギー利得があり半導体バンドギャップは増大する。相互作用がない場合のバンド間遷移を基準としているにもかかわらず、励起子ピークの共鳴エネルギーが正になるのは、電子正孔の束縛による低エネルギーシフトよりも自己エネルギーによるバンドギャップ増強効果がそれを上回ることを意味する。

この結果を反映して、遮蔽効果は電子正孔束縛よりも自己エネルギーに対する影響が大きく、背景誘電率の増大に伴い励起子ピークは低エネルギー側にシフトする結果となった。このシフトが束縛エネルギーの増大に起因するものでないことはピーク強度が低下することからも理解可能である。つまり、基板物質の置換による誘電環境変化を利用して、励起子共鳴エネルギー、すなわち、バンド間遷移による光学応答を制御できると期待される。

## (4) その他の成果

光学フォノンとの相互作用による自己エネルギーを考慮した励起子吸収スペクトルを計算し、電子間相互作用と同様に低エネルギー側へのシフトを引き起こすことを示した。不純物散乱効果による励起子共鳴ピークの線幅の増大と自己エネルギーシフトを評価しこちらも低エネルギーシフトを引き起こす。同じディラック電子系を有するラシュバ型スピン軌道相互作用系における不純物散乱を考慮した電気伝導率と帯磁率を計算しディラック電子系の特異性が反映されることを指摘した。3次の非線形光学過程である2光子吸収は、選択則の違いにより中間状態に励起子が直接関与しない場合でも、励起子効果により信号強度が増大することを明らかにした。

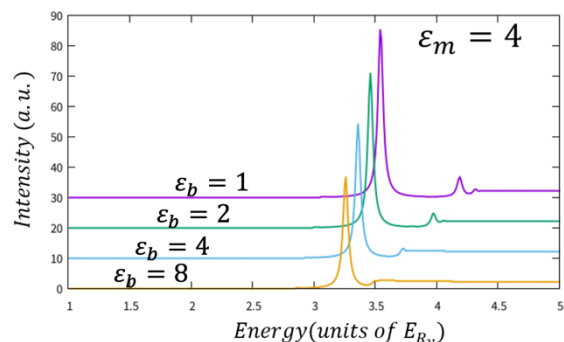


図2：励起子吸収スペクトルの基板物質に起因する背景誘電率 $\epsilon_b$ に対する依存性。2次元物質内の有効誘電率を $\epsilon_m = 4$ とした場合。横軸の光子エネルギーは3次元ワニエ励起子の束縛エネルギーを単位とし、相互作用がない場合をゼロとした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ohara Keiichi, Yamada Takumi, Tahara Hirokazu, Aharen Tomoko, Hirori Hideki, Suzuura Hidekatsu, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 3
2. 論文標題 Excitonic enhancement of optical nonlinearities in perovskite CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbCl <sub>3</sub> single crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 111601-1, -6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.3.111601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hidekatsu Suzuura, Tsuneya Ando	4. 巻 94
2. 論文標題 Theory of Hall effect in two-dimensional giant Rashba systems	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 035302-1, -13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.94.035302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hidekatsu Suzuura, Tsuneya Ando	4. 巻 94
2. 論文標題 Theory of magnetic response in two-dimensional giant Rashba system	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085303-1, -11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.94.085303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小原慧一, 山田琢允, 田原弘量, 阿波連知子, 廣理英基, 鈴浦秀勝, 金光義彦
2. 発表標題 MAPbCl <sub>3</sub> ペロブスカイト単結晶の励起子非線形光学応答
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会, 岐阜大学
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾方幸博, 鈴浦秀勝
2. 発表標題 単層遷移金属ダイカルコゲナイドにおける静的遮蔽効果を取り入れた励起子吸収スペクトルの理論計算
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会 (2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Yamamoto, K. Nishida, H. Suzuura, H. Akiyama, Y. Kanemitsu
2. 発表標題 Theoretical study on the exciton absorption spectrum in organic-inorganic tri-halide perovskites
3. 学会等名 the 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本拓, 西田寛太郎, 鈴浦秀勝, 秋山英文, 金光義彦
2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体における励起子束縛状態の光吸収スペクトルについての理論的考察
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本拓, 西田寛太郎, 鈴浦秀勝, 秋山英文, 金光義彦
2. 発表標題 MAPbI <sub>3</sub> における温度効果を取り入れた励起子吸収スペクトル
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本拓, 西田寛太郎, 鈴浦秀勝, 秋山英文, 金光義彦
2. 発表標題 周波数依存した誘電率が励起子の束縛エネルギーと寿命に与える影響
3. 学会等名 日本物理学会 2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hidekatsu Suzuura, Tsuneya Ando
2. 発表標題 Effect of disorder on the magnetic susceptibility in a 2D system with Rashba spin-orbit coupling
3. 学会等名 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 西田寛太郎, 鈴浦秀勝, 秋山英文
2. 発表標題 励起子束縛エネルギーに対する周波数依存の背景誘電率の影響
3. 学会等名 日本物理学会 2016年秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 西田寛太郎, 鈴浦秀勝
2. 発表標題 遷移金属ダイカルコゲナイドにおける励起子束縛エネルギーに対する周波数依存した背景誘電率の影響
3. 学会等名 日本物理学会 第72回年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----