

低次元ナノ物質の励起子光物性—基礎から応用まで

宮内雄平

京都大学エネルギー理工学研究所

半導体型単層カーボンナノチューブや単層遷移金属ダイカルコゲナイドなどの原子数個程度の細さ・薄さを有する低次元ナノ物質では、極限的な強い量子閉じ込めと弱い遮蔽により、一般的な化合物半導体と比べ1桁程度以上キャリア間のクーロン相互作用が大きい。そのため、光物性は、低温から室温を上回る高温にいたるまで大きな結合エネルギーをもつ励起子（電子と正孔の相互束縛状態）に支配されており、これらの物質系固有の対称性と相まって興味深い光機能性の発現に繋がっている。講義では、これらの物質群の励起子光物性を中心的題材として基礎から解説する。バイオイメージングやバレートロニクスなどの先端光応用の話題についても触れる。

1. はじめに

本稿では、「単層カーボンナノチューブ (carbon nanotube, 以下、CNT) (図 1(a))」や「単層遷移金属ダイカルコゲナイド (transition metal dichalcogenide, 以下、TMD) (図 1(b))」といった物質そのものがもともと近似的に1次元電子系や2次元電子系とみなせる低次元ナノ物質半導体の光物性を議論する。これらの物質は、半導体光物性の分野で長年研究されてきた III-V 化合物半導体の低次元量子ナノ構造と比べてさらに1桁程度細く（薄く）（原子数個～多くて数十個程度（数Å-数 nm 程度）の直径や厚さ）、物質を構成するほぼ全ての原子が表面に存在する極限的なナノ構造である。これらの低次元ナノ物質では、クーロン相互作用の遮蔽が弱く、キャリア間の多体効果とその物性に極めて顕著に現れる。本稿では特に、伝導帯に励起された電子（負電荷）と価電子帯に励起された正孔（正電荷）がクーロン相互作用により引きつけあうことで形成される励起子（図 1(c,d)) と呼ばれる準粒子が支配する光物性を中心に議論する。

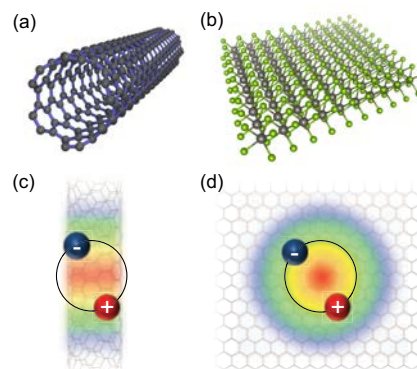


図 1. (a)単層カーボンナノチューブ, (b)単層遷移金属ダイカルコゲナイドの模式図. (c), (d) それぞれの物質中の励起子の模式図.

励起子は、大きく分けて、Frenkel 励起子（電子と正孔が同じ原子（分子結晶の場合は分子）上に局在しているもの）と、Wannier-Mott 励起子（電子と正孔の波動関数が多数の原子にまたがって広がっているもの）に分類されるが、通常、半導体の励起子は後者の描像でよく理解できる。本稿で取り上げる低次元ナノ物質においても、励起子は Wannier-Mott 型とみなせるので、本稿では以降、これを単に励起子、と呼ぶ。3次元系の場合、励起子を構成する電子と正孔がクーロン引力で互いに束縛しつつ相対運動をする状況は水素原子と相似であり、固有方程式の解も、水素原子様の $1s, 2s, 2p, \dots$ などといった Rydberg 系列を持つ離散的なものになる（典型的な励起子スペクトルの様相については、文献[1-4]などを参照のこと）。励起子の波動関数は、後述する Bethe-Salpeter 方程式の解として得られる波数空間における励起子包絡関数による重みをつけて、電子と正孔のブロッホ関数を重ね合わせることで得られる。バンドギャップが 1-2 eV 程度の典型的な半導体では、電子と正孔の結合エネルギーが数 meV 程度と小さいため、室温（300 K）程度の高温では、励起

子は熱乖離してしまいその効果は光学スペクトルには現れてこない。一方、低次元ナノ物質中では、弱い遮蔽と強い量子閉じ込めの効果で、励起子の結合エネルギーが極めて大きくなる[4, 5]。図 2(a,b)に、バンドギャップ E_g と励起子結合エネルギー E_b 、励起子エネルギー E_x の一般的な関係を模式的に示す。図 2(c)には、様々な直接ギャップ半導体の E_b を、 E_g に対してプロットした（それぞれの値は、文献[2, 6-8]などから引用）。従来の化合物半導体については、 E_g が大きい (E_x も大きい) と、 E_b も大きい傾向が見られるが、単層 CNT (グラフェンを直径 1 から数 nm 程度の円筒状に巻いた構造を持つ物質) や単層 TMD (WSe_2 , WS_2 , MoS_2 など、 MX_2 (M=Mo, W, X=S, Se, など) の組成を持つ 2 次元半導体) (図 1) は、 E_g に対して E_b が極端に大きいことがわかる。バンドギャップが 2 eV 以下の半導体を比べてみると、 E_b はいずれも室温程度の熱エネルギー (26 meV 程度) よりも小さいため、常温では励起子は安定に存在することができず、励起子効果は低温条件で初めて顕著に現れてくる。一方、単層 CNT や単層 TMD 中の励起子は、比較的小さな E_g に対して極端に大きい E_b により、実質的に実験で観察可能な温度範囲程度の熱エネルギーでは乖離せず、光学スペクトルに常に励起子効果が現れる。このような、高温でも安定な励起子の存在は、従来の半導体量子構造では難しい室温以上の高い温度領域での励起子光機能性の発現や応用展開にも繋がりをうる。

図 1(a,b)に示した CNT と TMD の模式図を見比べると、これらの物質は、構成元素も全く違うし、1次元物質と2次元物質という違いもあるが、明らかに似ている点が1つある。CNT にせよ、TMD にせよ、グラフェンのような蜂の巣格子の結晶構造を有するという点である。CNT の場合、グラフェンを円筒状に丸めた幾何構造を有しており、グラフェンとの物性の違いは、波動関数に課せられる幾何学的な制約によってもたらされる。蜂の巣格子のユニットセルには、A サイトと B サイトの2つのサイトがあり (図 3(a))、グラフェンでは、そこに、2つの炭素原子が収まっている。一方、1H 型の単層 TMD (MX_2) では、ユニットセルにおける A サイトと B サイトに、VI 族金属原子 (M=Mo, W など) とカルコゲン原子 (X=S, Se など) がそれぞれ配置された空間反転対称性が破れた構造を持つ。グラフェンにせよ、単層 TMD にせよ、蜂の巣格子構造を持つことから、波数空間の第1ブリルアンゾーンの形も六角形に取ることができる (図 3(b))。六角形のブリルアンゾーンの各頂点は、K 点、K'点と呼ばれ、K 点、K'点は時間反転の関係で結ばれている。後述するが、K、K'点の周辺の電子状態はこれらの物質の物性を支配しており、K、K'点近傍のことを、K、K'バレーと呼ぶ。“バレー”と呼ばれる理由は、K、K'点の近傍に、価電子帯と伝導帯エネルギーの極大・極小があり、それが“谷” (英語で valley) のように見えることによる。波数空間に K、K'の2つの非等価なバレーを持つことは、グラフェン、CNT、TMD に共通の特徴である。本稿では、これらの物質の励起子光物性を考える上で、K、K'の2つのバレーを持つという共通点を1つの横糸として、議論を進めようと思う。また、これらの物質が共通持つ特徴の 1

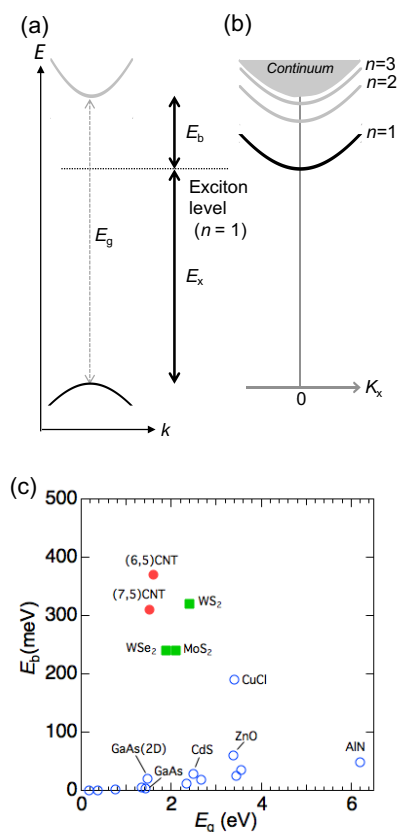


図 2. (a)直接半導体におけるバンドギャップ E_g と、励起子結合エネルギー E_b 、励起子エネルギー E_x の一般的な関係。 (b)励起子バンドの模式図。 (c)様々な直接ギャップ半導体の E_g と E_b の関係。

つとして、電界効果やナノ物質同士の相互作用を通じたキャリア密度などの変調が比較的容易に可能である、という点が挙げられる。キャリア密度が変われば、クーロン相互作用に対する遮蔽の効果も大きく変わるし、励起子とキャリアの相互作用も大きく変更を受ける。これらの変調効果が光物性に及ぼす影響の理解は、CNTでも TMD でも、中心的な課題の1つである。これらの共通点を意識しつつ議論を進めることで、個々の物質特有の事情を超えた、背後に潜むより普遍的な物理の観点から、CNT や TMD の光物性の特徴を俯瞰的に捉えることができると思われる。

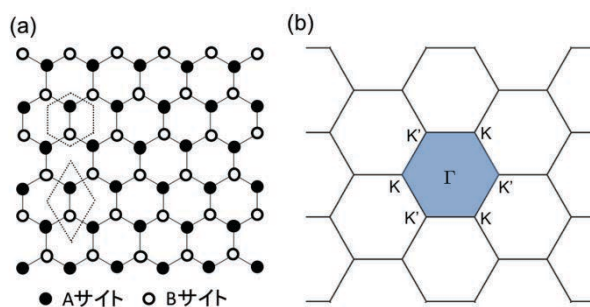


図3. (a)蜂の巣格子の構造. (b)対応する六角形のブリルアンゾーン.

2. 単層カーボンナノチューブの励起子光物性

2-1. 一電子近似によるバンド構造

多体効果を考える前に、ここではまず、一電子近似の範囲で、単層 CNT のバンド構造を考えよう。単層 CNT はグラフェンを円筒状に巻いた構造を持つ。したがって、その物性を理論的に検討するには、グラフェンのバンド構造から考えはじめるのが理にかなっている (より詳しく勉強したい場合、文献[9, 10]などを参照のこと)。CNT の構造はカイラル指数と呼ばれる2つの整数の組 (n,m) で指定される。図4(a)に示すように、グラフェン格子の基本並進ベクトルを a_1, a_2 とすると、グラフェンを丸める方向とナノチューブ円周の長さを表すカイラルベクトル C_h は、 $C_h = na_1 + ma_2$ のように表される。図4(b)は、 π 軌道の第1近接までを考慮したタイトバインディング近似により得られるグラフェンの低エネルギーバンド構造の立体図である。六角形の第1ブリルアンゾーン端の K 点と K' 点では、ちょうど、2つのバンドが接してギャップが閉じている。蜂の巣格子を持つ低次元ナノ物質の物性において、K, K'バレーの存在は、その物性に大きな影響をもたらす。K 点 (K'点) 近傍の電子状態に着目すると、グラフェンの分散関係は、ほとんど波数ベクトルの方向によらない円錐で近似される形状を持つ (図4(c))。このような分散関係は、質量0のディラック方程式に従う粒子の分散関係と相似であり、グラフェンの電子は、ディラックフェルミオン、K 点 (K'点) のことは、ディラック点と呼ばれることがある。エネルギーが大きくなるにつれて、等エネルギー断面の形状は円から

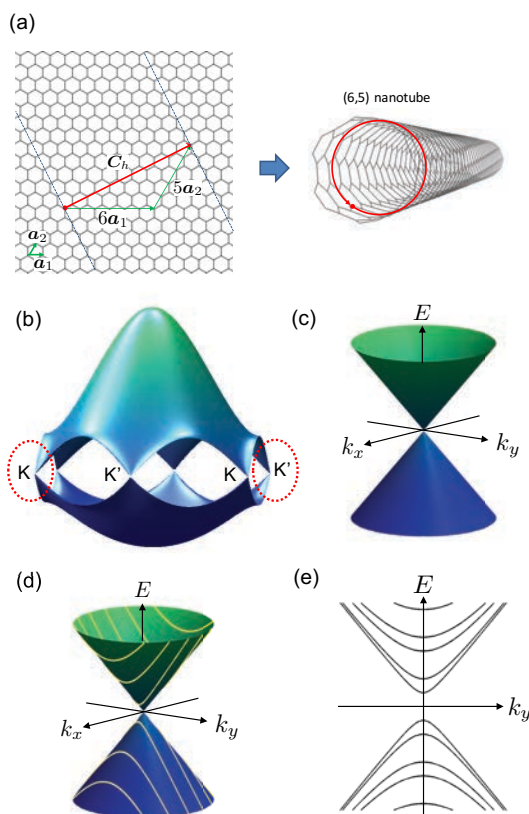


図4. (a)グラフェンと CNT の構造の関係の模式図. 例としてカイラル指数 $(n,m) = (6,5)$ で指定される CNT の場合を図示した. C_h (赤矢印) はカイラルベクトル. (b)グラフェンの分散関係の立体図. 点線で囲んだ部分は、K または K'バレーに対応する. (c)K または K'バレー近傍の線形な分散関係 (ディラックコーン) の模式図. (d)分散関係上に描いた半導体型 CNT の分散関係 (黄色線). CNT 軸の方向を k_y 方向、円周方向を k_x 方向に取った. (e) 典型的な半導体 CNT の分散関係.

3回対称のおにぎり型へと徐々に歪んでいく (trigonal warping 効果[11]と呼ばれる)。

単層 CNT のバンド構造は、グラフェンのバンド分散に、円周方向の周期境界条件を課すことで得られる (図 4(d))。これにより、グラフェン上の波動関数のうち、条件を満たす波数(k_x, k_y)のものだけが CNT 上の波動関数として許されることになる。グラフェンのブリルアンゾーンに引かれた、CNT 上で許される(k_x, k_y)の作る線分は、しばしば「カッティングライン」と呼ばれる。CNT の物性にとって特に重要なのは、**K** バレー、**K'**バレー近傍の状況である。もし、カッティングラインが **K** (**K'**) 点を横切れば、グラフェン同様、バンドギャップが 0 となり、CNT は金属となる。一方、カッティングラインが **K** (**K'**) 点直上を横切らない場合、CNT は直接ギャップ半導体になる (図 4(d,e)は、横切らない場合 (半導体型 CNT) に対応する)。なお、CNT におけるグラフェンの巻き方 (カイラリティ) ごとのバンド構造の個性 (カイラリティ依存性) は、第 1 近似としては trigonal warping 効果により生じると理解できる。グラフェンのバンドが、図 4(c)のような完全な円錐形 (ディラックコーン) であれば、CNT のバンド構造は、**K** (**K'**) 点からカッティングラインまでの波数空間上の距離だけで決まるので、カイラル角に依存したバンド構造の個性はなくなるが、現実の CNT では、カッティングラインが、現実のグラフェンのおにぎり状に歪んだ円錐の分散関係に対しどのような角度で引かれるのかや、曲率の存在による π 軌道と σ 軌道の混成の効果によって、直径が同じであっても、異なるバンド構造を持つことになる。

2-2. 光学遷移の選択則

ナノ物質の光学遷移は、物質のサイズ (または、励起子のコヒーレンス長) が光の波長よりも小さいことが多いので、通常、電気双極子近似によって概ね理解できる。ただし、CNT の光学遷移については、光の電場が軸に平行な場合と垂直な場合が想定され、それぞれについて光学遷移の選択則が異なるため、注意が必要である。図 5 に、第 1 サブバンドと第 2 サブバンドを例として、光学遷移の選択則を示す。軸に平行な電場の偏光に対しては、同じカッティングライン内の遷移が許容となり、異なるカッティングラインにまたがる (異なるサブバンド間の) 遷移は禁制となる。これは、光の電場が円周方向に一様であり、価電子帯の電子がカッティングラインをまたいで伝導帯

に励起されるのに必要な結晶運動量を得られないためである。一方、軸に垂直な偏光については、幾何学的な効果により、カッティングラインを 1 つまたぐような光学遷移が許容となる。これは、CNT 上の電子の立場に立って考えると理解しやすい。円周上を一周分移動すると、電子の立場から見ると、外部電場の位相はちょうど 2π だけ変化するように見える。したがって、電場の円周方向の波数は、電子にとっては実効的に $k = 2\pi/\pi d = 2/d$ (d は CNT の直径) のように見えるが、これは、カッティングライン間隔に等しい。したがって、光学遷移に対応するギャップを E_{ij} (i, j は低エネルギー側から数えたサブバンドの index) と書けば、軸平行偏光に対しては、 E_{11}, E_{22} などに対応する遷移が運動量保存則を満たす光学許容遷移となるが、軸垂直偏光に対しては、 E_{12}, E_{21} などに対応する遷移が許容となる。なお、後述のように、多体効果やバレーの効果を考えると、上記の一電子有効理論に基づく予測は、さらに変更を受けることになる。

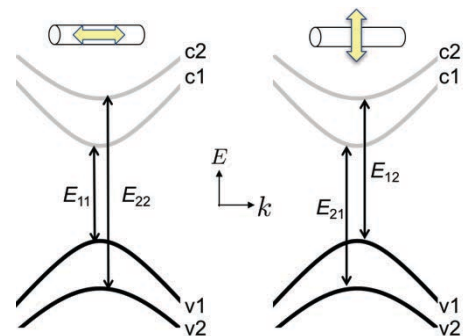


図 5. CNT の光学遷移の偏光選択則. 黄色矢印は光電場の方向を表す.

2-3. 1次元励起子

単層 CNT では、それぞれのカッティングラインに対応するサブバンドごとのエネルギー差が大きいので、CNT 軸に平行な分極を持つ励起子の特徴は、各サブバンド内（第1サブバンドなら K と K' バレーの第1サブバンド）の電子-正孔間のクーロン相互作用の寄与が支配的となる。このような励起子は、近似的に1次元励起子と見なされる。その励起子波動関数は、“1次元水素原子”に類似のものとなり、 K （または K' ）バレーにおける励起子波動関数だけに話を限れば、主量子数 $n = 1, 3, 5, \dots$ の場合には偶パリティ、それ以外 ($n = 2, 4, 6, \dots$) の場合には奇パリティとなる。単層 CNT の光学遷移が励起子によるものであることは、歴史的には2光子励起発光分光法を用いた $n=2$ の状態の観測により、初めて実証された[6]。 $n=1, 2$ の準位の励起子のエネルギー差から、単層 CNT の励起子結合エネルギーは、約 $0.2-0.5$ eV 程度のオーダーであることが示された。このような大きな励起子結合エネルギーを持つことから、単層 CNT の励起子は室温またはそれ以上の高温でも安定に存在する。励起子のエネルギーが 1 eV 程度であることを考えると、 0.5 eV 程度の結合エネルギーは、典型的な半導体のそれと比べて極めて大きいことがわかる（図 2(c)参照）。

2-4. 電子-電子相互作用

ここからは、単純な一電子近似の計算結果と実験結果の明らかな食い違い（これが多体電子相関の効果によるものである）に着目して議論を進めよう。なお、以下では、スペースの都合上、多くの図について省略せざるを得ないため、引用文献を（レビュー・教科書等の場合、そこからさらに原著論文も）参照していただきたい。多体効果の影響については、1997年に Ando により、電子-電子間（自己エネルギー）、および電子-正孔間（励起子結合エネルギー）の相互作用の効果を取り入れた計算により、光学遷移は励起子遷移が支配的となり、光学遷移エネルギーは単純な一電子ギャップから大きくずれること、また、光学遷移エネルギーは、多体効果によって一電子ギャップよりも高エネルギー側に位置することが予測された[10]。実験的には、1999年に Ichida らにより単層 CNT の混合物固体について、電子相関効果の重要性が指摘された。その後、2002年に孤立分散化された単層 CNT のシャープなピーク構造を持つ光学スペクトル（光吸収とフォトルミネッセンス）が報告されて以降、この問題は、Kane と Mele により再び掘り下げられ、より広く認識されるようになった[6]。

図 6 に、電子相関の効果を検討した場合の、電子-電子相互作用（自己エネルギー Σ ）、電子-正孔相互作用（励起子結合エネルギー E_b ）、1電子ギャップ (E_{sp})、準粒子ギャップ (E_{qp})、実験で観測される光学遷移エネルギー (= 励起子エネルギー E_x) の関係を模式的に示す。 E_x は、電子と正孔の相対運動に関する Bethe-Salpeter 方程式

$$[(E_{c,k} + \Sigma_{c,k}) - (E_{v,k} + \Sigma_{v,k})]\psi_k - \sum_q K_{k,k+q}\psi_{k+q} = E\psi_k$$

を解くことで求められる。ここで、 $K_{k,k+q}$ はクーロン相互作用に関する行列要素（kernel と呼ばれる）であり、直接項 K_d と交換項 K_x の和として表される[12]。相互作用の直接項は、電子と正孔の間の引力（励起子結合エネルギーに正の寄与をする）に対応し、交換項は、電子正孔交換相互作用（励起子結合エネルギーに負の寄与をする）に対応する。この固有方程式は、エネルギー $E_{c,k} + \Sigma_{c,k}$ の伝導バンドの“準”電子と、 $E_{v,k} + \Sigma_{v,k}$ の価電子バンド“準”正孔が相互作用を及ぼしあって相

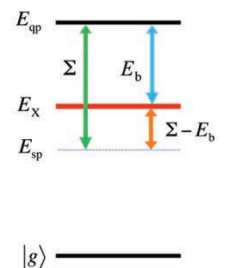


図 6. E_b , Σ , E_x , E_{qp} , E_{sp} の関係。

対運動することを表している。励起子のエネルギー E_x と一電子近似のバンドギャップ E_{sp} の間には、自己エネルギーによる寄与をまとめて Σ 、結合エネルギーを E_b とかけば、

$$E_x = E_{sp} + \Sigma - E_b$$

の関係がある ($E_{qp} = E_{sp} + \Sigma$)。したがって、電子相関 (電子-電子相互作用と励起子効果の両方) を考慮すると、一電子近似のバンドギャップ E_{sp} と比較して、 $\Sigma - E_b$ だけ光学遷移エネルギーがずれることになり、そのずれの大きさは、遮蔽されたクーロン相互作用の大きさに依存する。

2-5. キャリアドーブ条件下の励起子スペクトル

電子-電子、並びに電子-正孔間の相互作用を反映した光学スペクトルは、系にキャリア (伝導バンドに電子、または価電子バンドに正孔) がドーブされると、キャリアによる遮蔽効果と散乱の効果、さらに、第1サブバンドであれば、パウリブロッキングの効果によって、大きく変化する。単層CNTでは電界効果トランジスタ (FET) 構造を作製することで、比較的容易に (実際にカイラル指数 (n,m) の分かっている単一CNTをチャンネルとするFET構造を作製するにはそれなりに実験ノウハウの蓄積が必要であり、それほど容易ではないが) 電界キャリアドーブを行うことができる。単一CNTのFET構造を用いた研究では、第1サブバンド励起子のフォトルミネセンスの観測がよく行われてきたが、パウリブロッキングによる励起子振動子強度の低下や、荷電励起子生成、オージェ過程などによる非輻射緩和レートの増大などの影響で、ほんの少しキャリアをドーブしただけで直ちに発光効率が著しく低下して観測不能になる上、多体効果が複雑に絡み合っ て解釈が難しい。一方、CNTでは、第2サブバンド以上の励起子についても顕著な共鳴ピークを観測できるので、第1サブバンドにキャリア注入を行いつつ、注目する高次サブバンド励起子状態についてはパウリブロッキングの影響を全く受けない、といった状況を作りだすことができる。このような状況は、CNTの円周方向の強い量子閉じ込めにより実現されるものであり、キャリアによる遮蔽や散乱といった効果が、1次元系の光物性にどのような影響を及ぼすのかを研究するための理想的な舞台を与えてくれる。

単一CNTの高次サブバンド励起子を観測するには、励起子共鳴光散乱 (レイリー散乱) 分光が便利である。CNTの場合、数十マイクロメートルの長さに渡って空中に架橋したバルクに埋め込まれていない孤立1次元系を作ることができるため、2つの対物レンズを直交配置した暗視野顕微鏡観察によって、単一CNTによる光弾性散乱 (レイリー散乱) を測定することができる[13]。微小円筒のレイリー散乱強度 $I(\omega) \propto \omega^3 |\chi(\omega)|^2$ は複素光学感受率 $\chi(\omega) = \epsilon(\omega) - 1$ の絶対値の2乗に比例するので、 $I(\omega)$ を通じて、光学誘電関数 $\epsilon(\omega)$ をプローブできる。ここでは、筆者らが行ったキャリアドーブ条件下における励起子スペクトル測定実験を紹介する (図等は、文献[13]を参照のこと)。この実験では、半導体CNTの第3、第4サブバンド励起子を観測しながら、電界効果で第1サブバンドに正孔をドーブしている (文献[13], Figure 1)。キャリアが注入される第1サブバンドと、観測する第3、第4サブバンドのエネルギー差は室温の熱エネルギー (~26 meV) よりもはるかに大きいため、キャリアは第1サブバンドのみにドーブされた状況である。

正孔ドーブ条件下において第3、第4サブバンド励起子共鳴レイリー散乱スペクトルの変調を調べたところ、キャリアドーブによって、励起子の共鳴エネルギーがシフトし、線幅が増大しているのが観測された (文献[13], Figure 2)。励起子エネルギーについては、比較的緩やかなシフト、線幅については、比較的急激な変化が生じているのが観測されている。これらの結果は、何を意味しているのだろうか?次に、これを理論的な側面から、考えてみよう。

2-6. 励起子エネルギーに見られる電子相関変調の効果

前述の通り、励起子共鳴エネルギーについての電子相関の効果は、一電子近似の場合と比較して、 $\Sigma - E_b$ だけ光学遷移エネルギーがシフトしている、というものである。 Σ も E_b も、キャリア間の相互作用によって決まるものであるから、相互作用の大きさに依存する量である。系にキャリアがドーパされた場合には、キャリアによるクーロン相互作用の遮蔽効果や、キャリアと励起子の散乱などによりどちらも変調を受けることになる。その場合の光学遷移エネルギーのシフトは、パウリブロッキングの影響を受けない高次サブバンドの励起子であれば、 $\Delta(\Sigma - E_b)$ ($(\Sigma - E_b)$ の変化量)の符号により決まる。

パウリブロッキングの影響がない場合、キャリアをドーパすることにより生じる第1の効果は、キャリアによる遮蔽と散乱の効果と考えられる。電界ドーパ前にはほとんどなかったキャリアによる遮蔽と散乱の効果が、フェルミ面(擬1次元のCNTの場合、フェルミ点)の出現により顕著に現れることが考えられる。計算結果(文献[13], Figure 3)によれば、キャリアドーパ量が増加するにつれて Σ も E_b も減少するが、 Σ の方が E_b より減少量の絶対値が大きいため、 $\Delta(\Sigma - E_b)$ はキャリア密度の増加に対して常に負、つまり、励起子のエネルギーはキャリアドーパによって常にレッドシフトを示す、ということがわかった。 Σ の変化が常に E_b の変化より大きくなる(つまり、 $\Delta(\Sigma - E_b) < 0$ となる)理由は、定性的には以下のように理解できる。前述の通り、 E_b については、1次元的な長距離クーロン相互作用でほぼ決まっており、他のサブバンドからの寄与はほとんど無視できる(このことは、励起子の波動関数が円周方向に一様であることと対応している)。一方、 Σ については必ずしもそうではなく、注目しているサブバンド内の、励起子包絡関数の広がり程度の範囲内の波数を持つ電子との相互作用以外にも、より大きな波数を持つサブバンド内電子や、異なるバンドの電子とのインターバンド相互作用による無視できない寄与がある。そのため Σ の方が E_b より大きくなる、というのが定性的な説明である。

隣り合うバンドの電子との波数ベクトルの差は、最低でもカッティングラインの間隔 $2/d$ と同じかそれより大きい。つまり、異なるサブバンド間の相互作用は、実空間で言えば、CNTの半径よりも短い距離の相互作用に対応する。このことを考えると、自己エネルギー Σ への寄与は、大まかに言えば、サブバンド内の電子間の半径程度よりも長いスケールでの長距離相互作用成分 Σ_L と、半径程度よりも短い長さスケールでの短距離相互作用の成分 Σ_S に分類できる($\Sigma = \Sigma_L + \Sigma_S$)。このうち、長距離相互作用の成分(クーロン相互作用の直接項が支配的)については、励起子結合エネルギーと同程度であるためその変化は常に打ち消し合い、結局、CNTの励起子エネルギーを決定づけているのは、自己エネルギーの短距離成分 Σ_S である、と捉えられる。このような理解に基づくと、実験で観測された励起子エネルギーシフトの大部分は、CNTの半径程度よりも短距離のクーロン相互作用の遮蔽による自己エネルギーの減少の寄与として理解できる。このような結果は、CNT上の電子系は、電子-正孔間の相互作用についてはほぼ理想的な1次元系とみなせる一方、電子-電子相互作用を考える際には、元々グラフェン上のキャリアであった名残(2次元性)が色濃く残されている、ということを示すものである。

2-7. 励起子線幅におけるバレーの効果

次に、キャリアドーパにより生じる線幅増大について考える。励起子共鳴の線幅を、キャリア密度の関数として示すと(文献[13], Figure 4)、ごくわずかにキャリアがドーパされた瞬間に励起子線幅がステップ状に増大し、その後、キャリア密度に対してほぼ線形に線幅が増大していく様子

が観測されている。準粒子の線幅(均一幅)は、エネルギーと時間の間の不確定性原理を通じて、その状態の"寿命"によって決まる。したがって、線幅の増大は、ドーピングされたキャリアによって、励起子が散乱されるまでの時間(\propto 励起子が他の状態に散乱されるレートの逆数)が短くなる効果として理解できる。この効果を理解するため、筆者らはまず、 K バレー内での励起子-キャリア散乱の効果のみを取り入れた計算を行ってみた。すると、キャリアドーピングによる線幅の増大は見られたものの、ドーピングしたキャリア密度に関わらずほぼ一定の線幅を与えるだけで、キャリア密度に比例した線幅増大については再現されないことがわかった。一体何が足りないのだろうか?

そこで次に、上記の計算で取り入れられていなかった K バレーと K' バレーの間の散乱(インターバレー散乱)の効果を取り入れ、フェルミの黄金律による計算を行った(文献[13], Figure 4)。すると、 K' バレーにドーピングされた電子(正孔)が、 K バレーに散乱され、かわりに励起子を構成する K バレーの電子(正孔)が K' バレーに散乱されるといった過程までを考慮すると、キャリア密度に依存する励起子線幅の実験結果がよく再現できることがわかった。この結果は、単層 CNT におけるキャリア間多体効果において、 K と K' 、2つの非等価なバレーの存在が、本質的な役割を果たすことを示している。

2-8. 励起子の微細構造におけるバレーの効果

K と K' の2つのバレーの存在は、励起子微細構造にも影響を与える。この効果は、単層 CNT を発光材料として捉えたときに重要となる第1サブバンド励起子のフォトルミネセンス量子効率と密接に関連しているので大変重要である[6, 12, 14]。グラフェンと CNT のバンド構造の関連性から明らかのように、CNT の光学遷移には、 K と K' の2つのバレーの寄与がある。これとスピン自由度を合わせると、電子と正孔の配置は16通り存在する[10]。ここでは、光吸収(または発光)に主要な寄与を持つ電子と正孔が同一のバレー内にある一重項励起子の状態のみに注目することにし、それぞれのバレー内の電子正孔対による励起子波動関数を $|K_e K_h\rangle$ 、 $|K'_e K'_h\rangle$ と表すことにする。これらの、等しい運動量とエネルギーを持つ縮退した2つの励起子分極の間には相互作用が働き、その結果、これらの状態は分裂し、その線形結合

$$|K_e K_h K'_e K'_h, \pm\rangle = (1/\sqrt{2})(|K_e K_h\rangle \pm |K'_e K'_h\rangle)$$

が固有状態となる。このうち、 $|K_e K_h K'_e K'_h, +\rangle$ が光学許容の励起子となり、 $|K_e K_h K'_e K'_h, -\rangle$ は光学禁制となる。光学許容(双極子許容)の励起子のことを、明励起子(bright 励起子)、光学禁制(双極子禁制)の励起子を、暗励起子(dark 励起子)と呼ぶ。励起子に関する電気双極子行列要素は K と K' バレーで同じであるが、 $|K_e K_h K'_e K'_h, -\rangle$ の場合、2つのバレーの寄与が差し引かれて0になる。これらの励起子エネルギーの大小は、電子正孔交換相互作用と、クーロン相互作用の短距離成分の寄与の比によって決まる[10]。上記の議論は軸平行励起子についても、軸垂直励起子についても成り立つが、軸垂直励起子の場合には、反電場効果(電子正孔交換相互作用の寄与)が大きいので、明励起子状態が暗励起子状態よりも大幅に高エネルギー側に位置することになる[6]。一方、軸平行励起子の場合には、それぞれの効果は比較的小さく、大小関係が波動関数の詳細によって決まるため、これを実験によって確かめる必要性が Ando によって指摘され、詳しい実験研究の積み重ねにより、現在では単層 CNT の軸平行一重項励起子の最低エネルギー準位は、概ね暗励起子状態であると理解されている[6, 12, 14]。最低エネルギー準位が暗励起子である場合、熱力学的に、明励起子状態よりも暗励起子状態に励起子が存在する確率が高くなる。したがって、低温では、1次元系の特徴として明励起子の輻射緩和レート自体は増大する一方で、励起子が明励起子状態に分布する確率の減少によって励起子発光効率は制限を受ける[6, 12, 14]。このように、

K と K' の 2 つのバレーの存在は、CNT の励起子微細構造においても、本質的な影響を与えるものである。

3. 単層遷移金属ダイカルコゲナイドの励起子光物性

これまで、CNT の励起子光物性において、キャリアによる遮蔽効果と、K と K' の 2 つのバレーの存在がもたらす様々な効果を議論した。ところで、CNT の光励起では、通常 K と K' バレーはいつも両方同時に励起されるが、もし、あるバレーに属する電子だけを 1 箇所に集めたり、1 つのバレーだけに励起子を生成することができたり、そういった電子や励起子の“バレー分極”状態を自在に制御できるとしたら、何ができるだろうか？電子の電荷やスピンとは異なり、今まで利用されてこなかった結晶の運動量空間におけるバレー自由度を、0, 1 の情報キャリアとして用いるような新しいオプトエレクトロニクスが可能になるかもしれない。こういったアイデアのもと、近年研究が進められているのが、オプトバレートロンクス、と呼ばれる萌芽的分野である。バレートロンクスの可能性は、運動量空間に複数のバレーを持ついくつかの物質において検討されているが、ここでは特に、励起子のバレーを使ったオプトバレートロンクスの候補物質として最近注目を集めている単層遷移金属ダイカルコゲナイドのバレー励起子光物性について紹介する。

3-1. バンド構造

単層 TMD (1H 型) は、図 3(a) の蜂の巣格子における A サイトに Mo や W などの遷移金属を配置し、B サイトに 2 つのカルコゲン原子 (S, Se など) を上下に面対象に配置した構造を持つ (単層 TMD の励起子光物性に関するレビュー：文献[7, 8])。2004 年に Geim と Novoselov により機械的剥離という単純な方法でグラファイトを 1 枚だけ剥がしてグラフェンにできることが報告されたことは有名であるが、TMD についても、同じ方法で 1 層のものを作ることができ、多層では間接半導体であるが、1 層にすると K と K' バレーにギャップを持つ直接半導体となる。炭素の π 電子がバンド端の電子状態を担うグラフェンや CNT とは異なり、TMD の場合、主として、遷移金属の d 軌道が伝導バンドと価電子バンドを担っている。 π 電子がフェルミエネルギー近傍のバンドを形成しているグラフェンや CNT とは違い、遷移金属の d 軌道ではスピン軌道相互作用が大きく、特に価電子バンドにおいて大きなスピン軌道分裂 (数百 meV 程度) を生じる。また、時間反転対称性により、K から K' バレーに移ると、エネルギーは縮退し、スピンは反転することになるので、結果として、K バレーと K' バレーの価電子バンドのスピンが真逆を向いている、という状況が生じる。一方、伝導バンドについては、価電子バンドの分裂と比べるとスピン軌道分裂は 1 桁小さい (数十 meV 程度)。ただし、最低エネルギー準位の励起子がスピン禁制の暗励起子となるかスピン許容の明励起子となるかは伝導バンドのスピンに応じたエネルギーの大小関係 (これは、TMD の種類ごとに異なる) によって決まるので、この分裂についても光物性 (特に低温でのフォトルミネセンスの量子効率) を大きく左右することになる。

3-2. 励起子のバレー分極状態の生成

単層 MoS₂ や WSe₂ などの代表的な単層 TMD 半導体の光学遷移については、価電子バンドと伝導バンドの軌道角運動量がバレーに応じて +1 または -1 だけ異なることから、角運動量保存則により、左右円偏光による光励起によってバレー選択的な励起子生成 (励起子を、K または K' バレーのどちらかだけに生成すること) が可能である (例えば、文献[7]の Figure 1 参照)。左右どちらかの円偏光を照射し、同じ回転方向の円偏光と逆の円偏光の発光を検出し、その差を観測することで、実際にバレー分極状態をプローブすることができる。このような現象が観測可能であること

が理論的に示され、実験的に検証されたのはつい数年前のことであるが、現在までに、すでにこのトピックについて膨大な研究が世界中で進められてきている。筆者らも最近、単層 TMD における励起子バレー分極状態の緩和における励起子線幅とキャリア遮蔽の効果に関する研究成果を報告したところである[15]。励起子を1つのバレーに生成しても、時間がたつとバレー分極状態は解消してしまう。オプトバレートロニクス応用においては、バレー分極状態は基本的に長時間保てるほうが良いので、バレー分極状態が解消してしまうメカニズムを理解することは重要である。詳細は省くが、これまでの研究を総合すると、低温でのバレー分極状態の緩和には、電子正孔交換相互作用の長距離成分が重要な役割を果たしているようである(高温では、さらにフォノンの寄与など様々な要因が考えられる)。通常 TMD に自然にドーピングされているキャリアによる遮蔽効果も重要な役割を果たす。ちなみに、この相互作用は、K (K') バレーの励起子が消滅し、K' (K) バレーに励起子を作る効果を生じるものであるが、2-8 節で議論した、CNT の励起子微細構造を生じるバレー間相互作用のダイアグラムにも、同じ形の相互作用が現れる[10]。このように、CNT と TMD における物性物理に共通の土台の上で理解できる類似性が見られる一方、配置されている元素、対称性、次元性の違いなどにより、CNT では難しいバレー選択励起子生成が TMD では容易に可能となっていることは、大変興味深い。

4. まとめ

原子数個程度の細さ・薄さを有する低次元ナノ物質(単層 CNT と単層 TMD)の光物性について、大きな束縛エネルギーを持つ励起子、電子-電子相互作用の影響、キャリアによる遮蔽と散乱の効果、バレー自由度などの観点から議論した。なお、紙面スペースの都合上、励起子のダイナミクスに関連する興味深い事柄や、CNT や TMD の励起子物性を制御するための試み、今後期待されるバイオイメージングや量子光源などの応用展開については触れられなかった。講義では、これらについても紹介したい。

参考文献

- | | |
|--|---|
| [1] 小林浩一, 光物性入門 (裳華房, 1997). | ープの基礎と応用 (培風館, 2004). |
| [2] 中山正昭, 半導体の光物性 (コロナ社, 2013). | [10] 安藤恒也, 中西剛志, カーボンナノチューブと量子効果 (岩波書店, 2007). |
| [3] 櫛田孝司, 光物性物理学 (朝倉書店, 1991). | [11] R. Saito <i>et al.</i> , Phys. Rev. B 61 , 2981 (2000). |
| [4] J. H. Davies, <i>The Physics of Low-dimensional Semiconductors</i> (Cambridge University Press, 1998). | [12] M. S. Dresselhaus <i>et al.</i> , Annu. Rev. Phys. Chem. 58 , 719 (2007). |
| [5] T. Ogawa, and T. Takagahara, Phys. Rev. B 44 , 8138 (1991). | [13] Y. Miyauchi <i>et al.</i> , Phys. Rev. B 92 , 205407 (2015). |
| [6] Y. Miyauchi, J. Mater. Chem. C 1 , 6499 (2013). | [14] Y. Kanemitsu, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 , 14879 (2011). |
| [7] K. F. Mak, and J. Shan, Nat. Photonics 10 , 216 (2016). | [15] Y. Miyauchi <i>et al.</i> , Nat. Commun., in press. |
| [8] H. Yu <i>et al.</i> , Natl. Sci. Rev. 2 , 57 (2015). | |
| [9] 齋藤理一郎, 篠原久典[共編], カーボンナノチューブの基礎と応用 (培風館, 2004). | |