

修士論文

原子層物質の光吸収におけるバレー偏極

東北大学大学院理学研究科
物理学専攻

ガラムカリ 和

平成29年

謝辞

本研究を行うにあたり、齋藤理一郎教授には、指導教官として研究テーマの提示や論文の添削等で大変お世話になりました。また、40回にわたった日々のディスカッションでは、様々なアイデアを頂いたり、最新の研究の知見をご教授頂き、おかげさまで大変実りある研究生生活をおくることができました。金子智昭博士には、研究に対する助言を頂いたり、適宜必要な文献を紹介して頂くなど多くの点でお世話になっただけでなく、具体的な計算の方法を親切に教えていただきました。辰巳由樹博士には、TMDのダイポールベクトルを例に、六方格子系の光学的性質について丁寧に指導いただいた他、グラフェンの波動関数のもつ位相の任意性について大変有意義な議論をすることができました。越野研究室の桐生敏樹さん、林智宏さんには、グリーン関数やチャーン数、ディラック電子系における擬スピンの扱い、物質の持つトポロジカルな性質などのトピックについてご教授頂きました。Alexander Grüneis 教授にはフォスフォレンの光学的性質についてご教授頂き、私が椅子型六方格子系に注目するきっかけを与えてくださいました。Stephan Roche 教授とは、グラフェンの波動関数がディラック点直上で特異なふるまいをすることについて議論をかわしました。泉田渉先生にはスピン軌道相互作用についてご指導いただいた他、ナノリボンの計算や Mathematica の使用方法について有意義なアドバイスを頂きました。

ガラムカリ 和

目次

第 1 章 序論	5
1.1 本論文の目的	5
1.2 研究背景	6
1.2.1 h-BN と TMD のバレー偏極	7
1.2.2 スピン軌道相互作用とバレー偏極	8
1.3 本論文の構成	9
第 2 章 光吸収の計算方法	10
2.1 電子光子相互作用	10
2.2 ジョーンズベクトル	12
第 3 章 六方格子系のバレー偏極, 擬スピン偏極	15
3.1 空間反転対称性をもつ六方格子系	15
3.1.1 六方格子系のエネルギー分散関係	16
3.1.2 六方格子系の擬スピン	21
3.1.3 六方格子系の光吸収	24
3.1.4 垂直遷移のみが許されることのより直感的な理解	30
3.2 空間反転対称性の破れた六方格子系	31
3.2.1 エネルギー分散関係	32
3.2.2 擬スピンと擬スピン偏極度	33
3.2.3 擬スピンの向きと擬スピン偏極度の関係	36
3.2.4 ダイポールベクトルとバレー偏極	37
第 4 章 スピン軌道相互作用とバレー偏極, 擬スピン偏極	43
4.1 シリセンのハミルトニアンとエネルギー分散関係	43
4.1.1 原子間のスピン軌道相互作用	44
4.1.2 フーリエ変換による波数表示	46
4.1.3 シリセンのエネルギー分散関係	49
4.2 シリセンの擬スピン偏極	51
4.3 シリセンのバレー偏極	53

第 5 章	椅子型六方格子系のバレー偏極, 擬スピン偏極	55
5.1	スピン軌道相互作用を無視した椅子型六方格子のエネルギー分散関係	55
5.1.1	ハミルトニアンと有効質量	55
5.1.2	D 点 D' 点の出現	57
5.2	スピン軌道相互作用ありの椅子型六方格子の擬スピン偏極, バレー偏極	60
5.2.1	椅子型六方格子系のスピン軌道相互作用	60
5.2.2	スピン軌道相互作用項とラシュバ項の大きさ	62
5.2.3	フーリエ変換による波数表示	63
5.2.4	椅子型六方格子系の擬スピン偏極	65
5.2.5	椅子型六方格子系のバレー偏極	67
第 6 章	結論	70
付録		72
A	トポロジカル絶縁体としてのシリセン	72
B	トポロジカル絶縁体としてのビスマス原子層	74
C	プログラム	76
発表実績		81

第1章 序論

1.1 本論文の目的

六方格子はユニットセル内に2つの原子 A,B を含む。k 空間では正六角形のブリルアンゾーンの頂点に非等価な K バレーと K' バレーを持つ。電子が A 原子と B 原子のどちらに局在するのかという自由度を擬スピン自由度と呼ぶ。特に電子がどちらかの原子に局在しやすいという偏りがあるときに、擬スピン偏極が起きているという。 $A = B$ の場合、物質はエネルギーギャップを持たず、擬スピン偏極は起きないが、 $A \neq B$ の場合に物質はエネルギーギャップを持ち、擬スピン偏極が生じる。一方で、k 空間で電子が K バレーと K' バレーの一方を選択する自由度をバレー自由度と呼ぶ。 $A \neq B$ の場合、円偏光を物質に照射すると片方のバレーに選択的に光吸収がおきる。実際、左回り円偏光を照射すると K' バレーの電子が、右回り円偏光を照射すると K バレーの電子が励起する^[1](図 1.1)。この現象をバレー偏極した光吸収と呼ぶ。このように、原子層物質の電子状態には従来にない新しい自由度として、擬スピン自由度とバレー自由度がある。擬スピン自由度を制御する技術を擬スピントロニクス (pseudo spintronics) と呼び、バレー自由度を制御する技術をバレートロニクス (valleytronics) と呼び、エレクトロニクスやスピントロニクスを越える技術として理論・実験の両側面から研究されている^[2-8]。本研究の目的は擬スピン自由度やバレー自由度を電場によって制御できる新しいカテゴリーの原子層を見出すことである。

擬スピン偏極やバレー偏極を制御できる物質の一例がシリセン (Silicene) である。シリセンはケイ素原子を六方格子に並べた物質である。シリセンのユニットセル内の2つの原子は等価であるため $A=B$ であるが、スピン軌道相互作用によってわずかにエネルギーギャップを持つ。シリセンは面外方向に変形した構造をもつため、シリセンに垂直一様電場 V を与えることで A 原子と B 原子を非等価にすることができる。このとき、バレー偏極のみならず、擬スピン偏極、スピン偏極も生じる。シリセンは $V = 0$ でトポロジカル絶縁体であるが、電場により徐々にエネルギーギャップが小さくなり、 $V = V_c$ で金属になり、 $V > V_c$ でバンドギャップ絶縁体になる。既に Ezawa が議論したとおり、シリセンはトポロジカル絶縁相にあるのか、バンドギャップ絶縁相にあるのかでバレー選択則が反転する^[9]。このようにシリセンは電場によってバレー偏極や擬スピン偏極を変調できる。以上の議論を整理し、各物質についてスピン偏極、擬スピン偏極、バレー偏極の有無を表 1.1 にまとめた。こうして表 1.1 を見ると、(1) バレー偏極と擬スピン偏極は独立な概念なのだろうか(2) 他に擬スピン偏極やバレー偏極が変調可能な物質は存在するのだろうかという疑問が浮かぶ。そこで具体的な研究目的として以下を設定した。

- (1) 擬スピン偏極やバレー偏極の起源を系統的に理解する。
- (2) 電子の擬スピン自由度やバレー自由度を自在に制御できるデバイスの設計する。

物質	$A = B$	$A \neq B$	Silicene with V
スピン偏極	×	×	○
擬スピン偏極	×	○	
バレー偏極	×	○	
エネルギーギャップ	×	○	

表 1.1: 各物質でのスピン偏極, 擬スピン偏極, バレー偏極, エネルギーギャップの有無をまとめた。は電場 V によって変調可能であることを意味する。

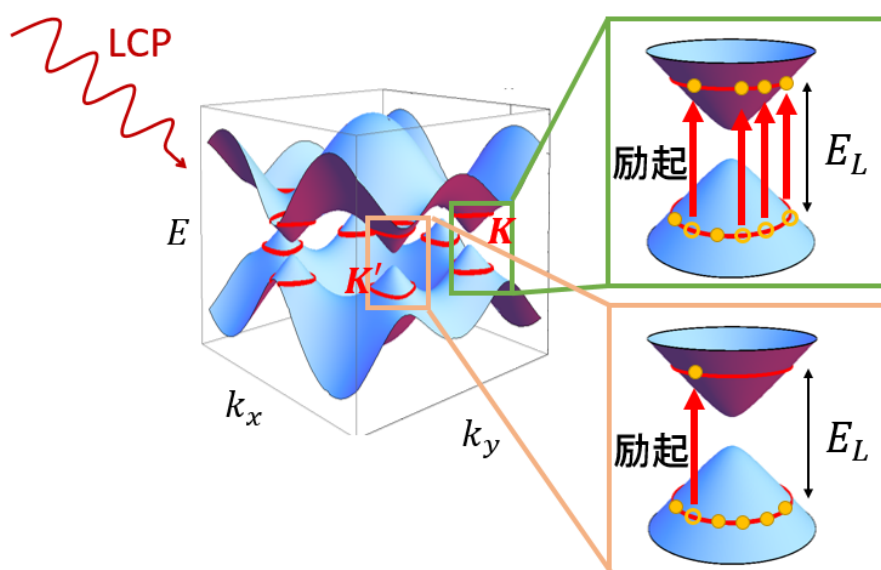


図 1.1: バレー偏極の様子。一般にエネルギー E_L の光を照射すると伝導帯のエネルギーと価電子帯のエネルギーの差が E_L の等エネルギー差線上で遷移が起こる。図では E_L を適当に定めたときのこの等エネルギー差ラインを赤色で書いている。特に入射する光が左回り円偏光 (LCP) である場合は、図にあるように K バレーの電子が多数励起し、 K' バレーではあまり励起が生じない。このように入射する光の偏光状態に応じてどちらかのバレーの電子が励起しやすい場合にバレー偏極が起きているという。

本論文では、従来知られている原子層物質の擬スピン偏極やバレー偏極の起源を調べた。特に Bi 原子層物質が今までに知られていない興味深いふるまいを見出した。

1.2 研究背景

以下に本論文の目的に至った主な実験や理論について説明する。

1.2.1 h-BN と TMD のバレー偏極

$A \neq B$ の代表的な例が、六方格子上にホウ素原子と窒素原子を並べた六方窒化ホウ素 h-BN である。この系の K 点 K' 点近傍の有効ハミルトニアン H は A 原子と B 原子のオンサイトエネルギーの差を Δ と定義すれば、パウリ行列 ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$) を用いて

$$H = \hbar v_F (\xi k_y \sigma_x + k_x \sigma_y) + \frac{\Delta}{2} \sigma_z \quad (1.1)$$

で与えられ、Xiao らの研究によって光遷移行列要素は

$$|M_{\text{opt}}^\sigma(k)|^2 = m_0^2 v_F^4 \left(1 + \sigma \xi \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + 4\hbar^2 v_F^2 k^2}} \right) \quad (1.2)$$

で与えられることが知られている^[10]。 k は K 点 K' 点からの距離を表し、 m_0 は自由電子の質量である。 ξ はバレーを表すインデックスで K バレーで -1 、 K' バレーで $+1$ をとる。 σ は左回り円偏光で $+1$ 、右回り円偏光で -1 をとる。図 1.2(a) は式 (1.2) を k の関数としてプロットしたものである。式 (1.2) はあくまで K 点 K' 点近傍でのみ有効な表式であり、 K 点 K' 点から離れた点において光吸収がどのようにふるまうかは、式 (1.2) からは定かではない。そこで本論文では K 点 K' 点近傍に限定することなく、光吸収の議論を行う。

バレー偏極を生じる代表的な半導体として遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) も知られている。TMD の組成式は MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) であり、図 1.2(b1)(b2) に示すような構造を持つ。TMD はブリルアンゾーンに K バレー K' バレーの他に Λ バレー Λ' バレーがあることが知られている (図 1.3(a))。Tatsumi らはダイポールベクトルと呼ばれる量を導入することによって、 K バレー K' バレー、 Λ バレー Λ' バレーのバレー偏極を議論している^[11]。図 1.3(b) は MoS_2 に 2.60eV の円偏光を照射した場合の遷移行列要素の絶対値のプロットである。右回り円偏光を照射すると Λ バレーの電子が励起しやすく、左回り円偏光を照射すると Λ' バレーの電子が励起しやすいことが分かる。本論文では、Tatsumi らの手法に倣って 2 章で導入するダイポールベクトルを用いて、バレー偏極の議論を行う。

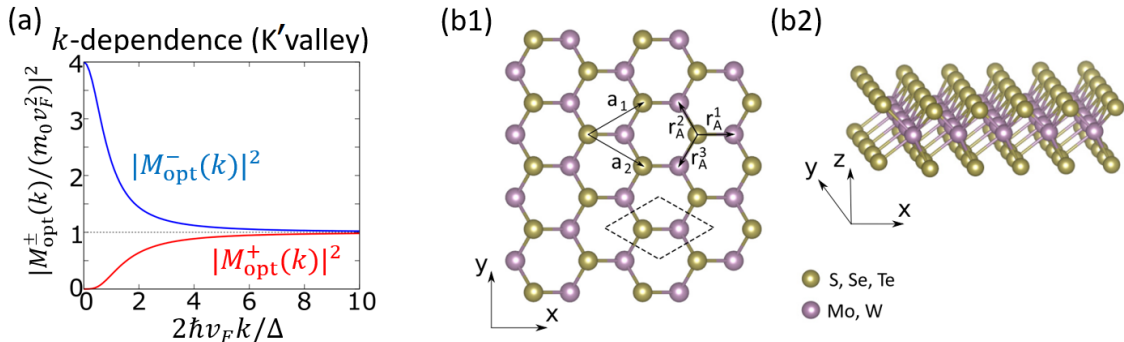


図 1.2: (a) K バレーでの遷移行列要素の絶対値の 2 乗のプロット。(b1) TMD のトップビュー。上から見ると六方格子を成しているように見える^[11]。(b2) TMD のサイドビュー^[11]。

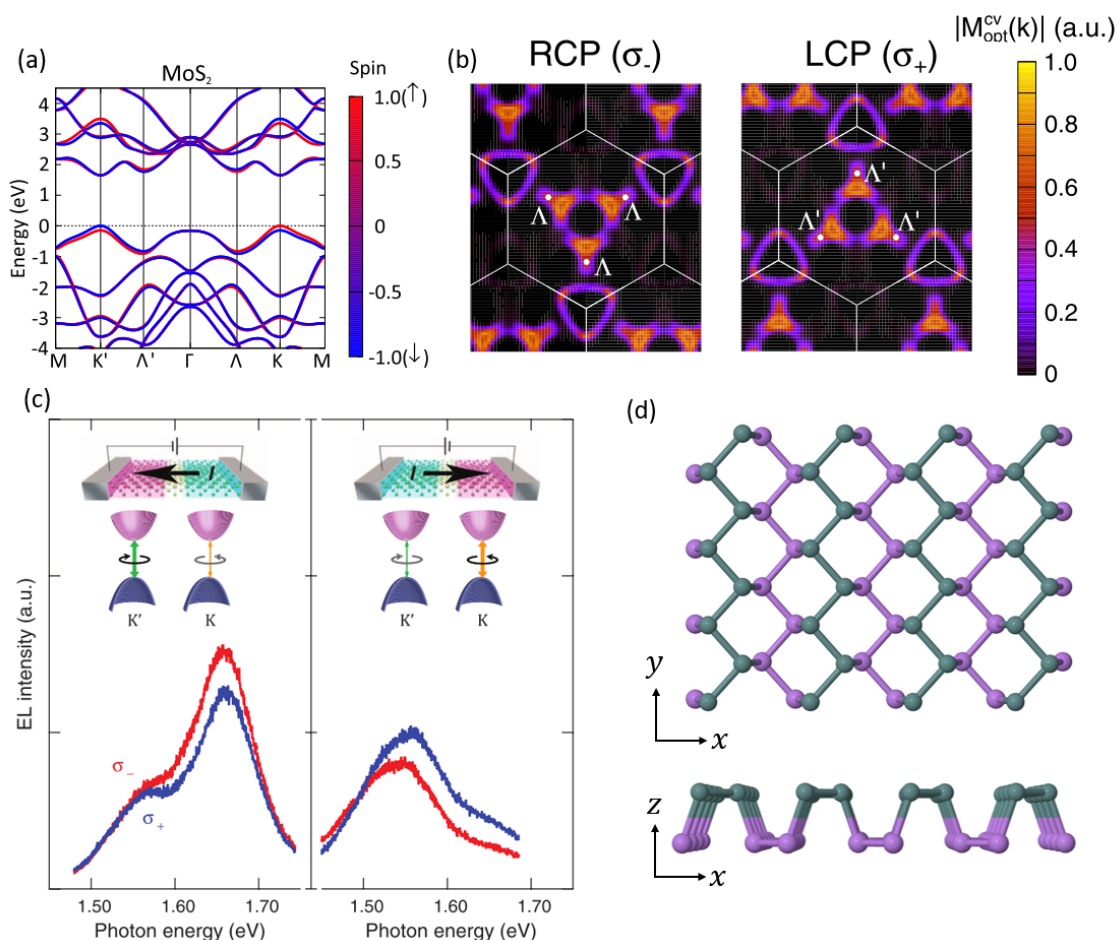


図 1.3: (a)DFT による MoS₂ のエネルギー分散関係^[11](b)MoS₂ に 2.60eV の左右回り円偏光を照射した時の遷移行列要素の絶対値のプロット。色が淡いと励起が起こりやすいことを意味する^[11]。(c)TMD で電界効果トランジスタをつくり、空乏層でホールと電子が再結合し、円偏光が発光している様子^[12]。電流の向きによって発光の様子が異なる。(d) 椅子型六方格子 (110) の構造。

なお、TMD を用いて電界効果トランジスタを作り、ホールと電子を再結合させることで円偏光を発光させる実験がある^[12]。電界効果トランジスタの空乏層でホールと電子が K バレーで再結合すると左回り円偏光、 K' バレーで再結合すると右回り円偏光を発光する。これはバレー偏極した光吸収の逆過程である。図 1.3(c) にこの発光の強度を示した。

1.2.2 スピン軌道相互作用とバレー偏極

六方格子上に炭素原子を並べたグラフェンや、Si 原子を並べたシリセン、Ge 原子を並べたゲルマネンはユニットセル内の 2 つの原子が等価であるためバレー偏極は生じない^[13]。しかし、シリセン、ゲルマネンは 4 章で詳細に議論するようにバククルした、すなわち面外方向に変形した構造をもっているために、原

子層に垂直に電場を与えることで空間反転対称性を破り、バレー偏極を確認することができる^[9]。すなわち電場の有無でバレー偏極を変調することができる上、1.1 節で説明したようにシリセンやゲルマネンは電場によってトポロジカル絶縁体 金属 バンドギャップ絶縁体と転移する。しかし、シリセンやゲルマネンのエネルギーギャップは数 meV から数十 meV と極めて小さく、デバイスへの応用を考える際に必ずしも有利ではない。また、電場を連続的に変化させたときに、系が金属状態になるのは $V = V_c$ の 1 点だけである。そこで、本論文では、より重い Bi 原子で椅子型六方格子 (図 1.3(d)) を形成した原子層 Bi(110) に注目する。Bi 原子は Si 原子や Ge 原子に比べて大変重い原子であるから、Bi(110) のスピン軌道相互作用によるバンドギャップは、シリセンやゲルマネンより大きいことが予想できる。また、椅子型六方格子上に Bi 原子を並べることによってスピン軌道相互作用の原子層に垂直な成分 (ラシュバ項) が大きくなり、5 章で示す新規なふるまいを示す。

1.3 本論文の構成

1.1 節で掲げた目的を達するために本論文では以下の順に議論を展開する。まず、2 章では、バレー偏極の議論のために、ダイポールベクトルを用いた光吸収の計算方法を説明する。またそれと同時に電磁波の偏光状態を記述するジョーンズベクトルを導入する。続く 3 章では、系の空間反転対称性に注目しながら六方格子系のエネルギーバンド図やハミルトニアン行列の固有ベクトルである擬スピンの基本的性質を丁寧に説明する。特に擬スピンの持つ任意性に着目し、六方格子系の擬スピンの一般的な表式を得たうえで、ダイポールベクトルの様子からバレー偏極の有無を議論する。4 章では、シリセン、ゲルマネン、スタネンなど面外方向に変形した六方格子系に垂直一様電場を印加した系のバレー偏極を議論する。これらの物質群はスピン軌道相互作用が無視できないために、垂直一様電場の印加によってバンド反転が生じ、バレー選択則が反転する^[9]。このことを解析的な計算から証明する。なお、これらの物質群がバンド反転によってトポロジカル絶縁体からバンドギャップ絶縁体に相転移する^[14] 様子を付録 A に数値計算の結果として示した。5 章では、フォスフォレンに代表される椅子型六方格子系を導入する。フォスフォレンにおいては、バレーはブリルアンゾーンに 1 つしか存在せず^[15] バレー偏極の議論はできないが、Bi 原子で椅子型六角格子系を形成した場合は、ブリルアンゾーン内に D バレーおよび D' バレーが生じることを見る^[16]。さらにスピン軌道相互作用を考慮することでエネルギーバンドギャップが生じ、垂直一様電場によってこのエネルギーバンドギャップが制御可能であることを確認する。またこの系に斜めに円偏光を照射したときにバレー偏極が起きるが、電場を大きくするにつれてバレー偏極は消失することを見る。最後に 6 章では以上の議論の総括を行う。

第2章 光吸収の計算方法

本論文でバレー偏極の議論する準備として、電子光子相互作用をどのように記述するかについて説明する。その後、光の偏光状態を記述するジョーンズベクトルを導入し、任意の偏光状態が左回り円偏光と右回り円偏光の重ね合わせで実現できることを説明する。

2.1 電子光子相互作用

物質にバンドギャップより大きいエネルギーを持った電磁波を照射すると、物質中の電子は電磁波からエネルギーをもらい、価電子帯から伝導帯に励起する。この電子光子相互作用を以下に説明する。結晶中の周期的なポテンシャル $U(\mathbf{r})$ に束縛された 1 電子のハミルトニアン H_0 は、電子の質量を m として

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

で与えられる。ベクトルポテンシャル \mathbf{A} がある場合、電子の運動量 \mathbf{p} は $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$ とシフトするので、電磁波を結晶に照射したときの 1 電子のハミルトニアン H は

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + U(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2 - e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - e\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + e^2\mathbf{A}^2) + U(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.2)$$

である。通常の光強度の場合、 \mathbf{A}^2 に比例する項は \mathbf{A} に比例する項に比べて小さいので無視する。結晶中の 1 電子の波動関数を Ψ として、クーロンゲージ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を採用すれば

$$\begin{aligned} H\Psi &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2\Psi + i\hbar e\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi + i\hbar e\nabla \cdot \mathbf{A}\Psi) + U(\mathbf{r})\Psi \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2\Psi + i\hbar e\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi + i\hbar e\Psi\nabla \cdot \mathbf{A} + i\hbar e\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi) + U(\mathbf{r})\Psi \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p}^2\Psi + 2i\hbar e\mathbf{A} \cdot \nabla\Psi) + U(\mathbf{r})\Psi \\ &= \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla + U(\mathbf{r}) \right) \Psi, \end{aligned} \quad (2.3)$$

となる。ここで $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ を用いた。以上から結晶中の電子に電磁波を照射する問題は、電子に摂動ハミルトニアン $H_{\text{opt}} = \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla$ を与えるものとして議論することができる。

$$H = H_0 + H_{\text{opt}} = H_0 + \frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla. \quad (2.4)$$

次に電磁波のベクトルポテンシャル \mathbf{A} をマックスウェル方程式の解として与えられる電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ を用いて表す。ここで \mathbf{k}, ω は入射する電磁波の波数ベクトルと角振動数で

ある。以下 $\omega > 0$ のみ考える。真空中のアンペールの法則は c を光速として、 $\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ で与えられ、この右辺に $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ を代入して、 $\omega = c|\mathbf{k}| = ck$ を用いれば

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\frac{i\omega}{c^2} \left(\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right), \quad (2.5)$$

を得る。アンペールの法則の左辺はベクトル解析の基本的な公式とクーロンゲージ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を用いれば

$$\nabla \times \mathbf{B} = \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} = -\nabla^2 \mathbf{A} = k^2 \mathbf{A}, \quad (2.6)$$

である。ここで $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla = \hbar \mathbf{k}$ を用いた。結局、式 (2.5) と (2.6) から

$$\mathbf{A} = -\frac{i}{\omega} \left(\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right), \quad (2.7)$$

を得る。ところで単位時間に単位面積を通過する電磁場の強度 $I [W/m^2]$ は、 $|\mathbf{B}_0| = |\mathbf{E}_0|/c$ を用いて、

$$I = \frac{1}{\mu_0} |\mathbf{E}_0| |\mathbf{B}_0| = \frac{|\mathbf{E}_0|^2}{\mu_0 c}, \quad (2.8)$$

とかける。 μ_0 は真空中の透磁率である。この式は

$$|\mathbf{E}_0| = \sqrt{I \mu_0 c} = \sqrt{\frac{I}{c \epsilon_0}}, \quad (2.9)$$

と書き直せる。ここで $c^2 = 1/(\mu_0 \epsilon_0)$ を用いた。 ϵ_0 は真空中の誘電率である。これより、式 (2.7) はさらに

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= -\frac{i}{\omega} \left(\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \mathbf{E}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \\ &= -\frac{i}{\omega} |\mathbf{E}_0| \left(\mathbf{J} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \mathbf{J}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \\ &= -\frac{i}{\omega} \sqrt{\frac{I}{c \epsilon_0}} \left(\mathbf{J} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \mathbf{J}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right), \end{aligned} \quad (2.10)$$

と書ける。ここで \mathbf{J} はジョーンズベクトルであり、

$$\mathbf{J} = \frac{\mathbf{E}_0}{|\mathbf{E}_0|}, \quad (2.11)$$

で定義される複素数の電場の方向を記述する単位ベクトルである。2.2 節で説明するように \mathbf{J} は偏光状態の記述に用いられる。以上の議論から、電子光子相互作用は

$$H_{\text{opt}} = \frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c \epsilon_0}} \left(\mathbf{J} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - \mathbf{J}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \cdot \nabla, \quad (2.12)$$

として取り入れることができる。ここで混乱を防ぐために $V = \frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c \epsilon_0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{J} \cdot \nabla$ と定義すれば

$$H_{\text{opt}} = V e^{-i\omega t} + V^\dagger e^{i\omega t}, \quad (2.13)$$

である。形式的に $\nabla^\dagger = -\nabla$ と書けることに注意する*。時間に依存する摂動論の帰結であるフェルミの黄金律を用いると、単位時間当たりの電子 1 個が始状態 $\Psi^v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ から終状態 $\Psi^c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r})$ へ励起する確率は

$$P_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V | \Psi^v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^c - E^v - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V^\dagger | \Psi^v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^c - E^v + \hbar\omega), \quad (2.14)$$

* $\langle \phi | \nabla | \psi \rangle^\dagger = -\langle \psi | \nabla | \phi \rangle$ を意味する。

である。 E^v, E^c は始状態と終状態のエネルギー固有値で、 $E^v < E^c$ を満たしている。半導体の場合、始状態とは電子が価電子帯にいる状態で、終状態は電子が伝導帯にいる状態である。 $\hbar\omega > 0$ は入射する光のエネルギーである。明らかに $E^c - E^v + \hbar\omega > 0$ より第 2 項は無視できるので、

$$\begin{aligned} P_{v \rightarrow c} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V | \Psi^v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^c - E^v - \hbar\omega) \\ &\equiv \frac{2\pi}{\hbar} |M_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)|^2 \delta(E^c - E^v - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (2.15)$$

としてよい。ここで $M_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ は遷移行列要素であり、ダイポールベクトル

$$\mathbf{D}_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) \equiv \langle \Psi^c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Psi^v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle, \quad (2.16)$$

を用いて

$$M_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \langle \Psi^c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V | \Psi^v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle = \frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{D}_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i), \quad (2.17)$$

である。ここで入射する電磁波の波長 (500nm) が結晶の大きさ ($\sim 0.1\text{nm}$) より十分大きいので、ダイポール近似により、電場の空間的振動部分を積分の外に出すことができる。3.1.4 節で説明するが、このダイポール近似が有効な範囲では $\mathbf{k}_i \simeq \mathbf{k}_f$ の垂直遷移のみが許される。

逆に、エネルギーの高い始状態 $\Psi^c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ からエネルギーの低い終状態 $\Psi^v(\mathbf{k}_f, \mathbf{r})$ に緩和する単位時間当たりの確率は

$$P_{c \rightarrow v} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^v(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V | \Psi^c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^v - E^c - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^v(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V^\dagger | \Psi^c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^v - E^c + \hbar\omega), \quad (2.18)$$

であり、今度は $E^v < E^c$ より第 1 項が無視でき

$$\begin{aligned} P_{c \rightarrow v} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi^v(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V^\dagger | \Psi^c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle|^2 \delta(E^v - E^c + \hbar\omega) \\ &\equiv \frac{2\pi}{\hbar} |M_{c \rightarrow v}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)|^2 \delta(E^v - E^c + \hbar\omega), \end{aligned} \quad (2.19)$$

としてよい。遷移行列要素 $M_{c \rightarrow v}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ はやはりダイポール近似を用いて

$$\begin{aligned} M_{c \rightarrow v}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) &= \langle \Psi^v(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | V^\dagger | \Psi^c(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle \\ &= -\frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{J}^* \cdot \mathbf{D}_{c \rightarrow v}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) \\ &= \frac{\hbar e}{m\omega} \sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{J}^* \cdot \mathbf{D}_{v \rightarrow c}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)^*, \end{aligned} \quad (2.20)$$

である。以上から、ダイポールベクトルを求めることによって遷移確率が求まることがわかる。

2.2 ジョーンズベクトル

式 (2.11) で定義したジョーンズベクトルについて説明する。ジョーンズベクトルは偏光状態を記述する。 z 軸方向に進行する電磁波を考えると、波数ベクトルの各成分を $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ と定義しておけば、電

磁波の電場成分は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{i(k_z z - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(k_z z - \omega t)} \\ &= \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i(k_z z - \omega t)} + E_{0x}^* e^{-i(k_z z - \omega t)} \\ E_{0y} e^{i(k_z z - \omega t + \phi)} + E_{0y}^* e^{-i(k_z z - \omega t + \phi)} \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

ただしここで、電場の x 成分と y 成分は位相が ϕ ($-\pi < \phi \leq \pi$) だけずれているとした。1 行目と 2 行目を見比べて、

$$\mathbf{E}_0 = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\phi} \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |\mathbf{E}_0| \mathbf{J}, \quad (2.22)$$

であるから結局、 z 軸方向に進行し、電場の x 成分と y 成分が ϕ だけずれているような電磁波のジョーンズベクトルは、

$$\mathbf{J} = \frac{\mathbf{E}_0}{|\mathbf{E}_0|} = \frac{1}{\sqrt{|E_{0x}|^2 + |E_{0y}|^2}} \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\phi} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

である。 $\phi = \pm\pi/2$ のジョーンズベクトルは楕円偏光または円偏光を表す。電場の x 成分と y 成分の振幅が等しく ($E_{0x} = E_{0y}$)、かつ電場の x 成分と y 成分の位相の差 ϕ が $\pi/2$ の光を左回り円偏光、 $-\pi/2$ の光を右回り円偏光と呼ぶ。このときのジョーンズベクトルは定義から

$$\mathbf{J}_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \sigma i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

であることが分かる。 σ は左回り円偏光で $+1$ 、右回り円偏光で -1 をとる。今後、左回り円偏光のジョーンズベクトル J_{+1} を J_+ 、右回り円偏光のジョーンズベクトル J_{-1} を J_- と書く。 J_+ と J_- は 2 次元の正規直交基底をなす。すなわち

$$\mathbf{J}_+ \cdot \mathbf{J}_- = 0, \quad (2.25)$$

$$|\mathbf{J}_+|^2 = |\mathbf{J}_-|^2 = 1, \quad (2.26)$$

を満たす。そのため、 z 軸方向に進行する、任意の偏光した電磁波のジョーンズベクトルは J_+ と J_- の線形結合で表現できる。例えば傾き θ の直線偏光のジョーンズベクトル J_θ は定義から

$$\mathbf{J}_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.27)$$

で与えられるが、これは J_+ と J_- を用いて

$$J_\theta = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-i\theta} J_+ + e^{i\theta} J_-), \tag{2.28}$$

と書き直せる。特に 0° の直線偏光は

$$J_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (J_+ + J_-), \tag{2.29}$$

である。故に 0° の直線偏光は右回り円偏光と左回り円偏光を重ねあわせることで得られる。しかし、直線偏光を照射した時の遷移確率は、右回り円偏光を照射した時の遷移確率と、左回り円偏光を照射した時の遷移確率の和になっているわけではないことに注意したい。一般には

$$|J_0 \cdot D|^2 = |J_+ \cdot D|^2 + |J_- \cdot D|^2, \tag{2.30}$$

は偽である。

なお、2.1 節でみたように励起に対して緩和は始状態と終状態が入れ替わるために、ダイポールベクトルは複素共役をとって負号をつけた形になる。しかし、ジョーンズベクトルも複素共役をとるために、 J_σ で励起した電子がもとの状態に緩和するときは、同じ J_σ で発光する。図 2.1 に J_σ を吸収して、 J_σ を発光する概念図を示した。本論文では、今後、一貫して励起のみを扱うので、 $D(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)_{v \rightarrow c}, M(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)_{v \rightarrow c}$ を $D(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i), M(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ と書くことにする。

次の 3 章ではダイポールベクトルを用いて六方格子系の光吸収の議論を行う。

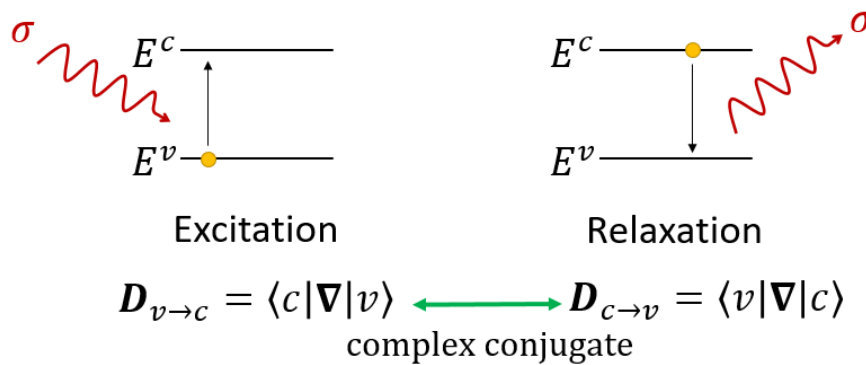


図 2.1: 励起と緩和でダイポールベクトルは複素共役をとって負号をつけた関係になっているが、ジョーンズベクトルも複素共役をとるので左回り円偏光の照射によって励起した電子が緩和するときは左回り円偏光を、右回り円偏光の照射によって励起した電子が緩和するときは右回り円偏光を発光する。

第3章 六方格子系のバレー偏極, 擬スピン偏極

3章では六方格子系のバレー偏極ならびに擬スピン偏極を議論する。特に、系に空間反転対称性がある場合にはバレー偏極も擬スピン偏極も生じないのに対して、系の空間反転対称性を破ると途端にバレー偏極と擬スピン偏極が生じるということを示す。3章では2つの偏極が空間反転対称性と密接に結びついていることを説明する。

3.1 空間反転対称性をもつ六方格子系

正六角形を無限に広い平面に敷きつめ、正六角形の頂点に原子を配置した系を六方格子系と呼ぶ。図.3.1に示したように基本格子ベクトル a_1, a_2 からなるひし形のユニットセル内には2つの原子が存在する。各々を A 原子, B 原子と名付ける。このセクションでは A 原子と B 原子が等価な場合、即ち同じ原子の場合を扱う。この時、空間反転対称性が課される。以下、各原子に局在した電子の軌道は p_z であるとする。このモデルは炭素原子を六方格子に敷き詰めたグラフェン (Graphene) と呼ばれる物質の理解の役に立つ。3.1節ではこの系のダイポールベクトルを計算するとどのように擬スピンの位相を選んででも実部と虚部が平行

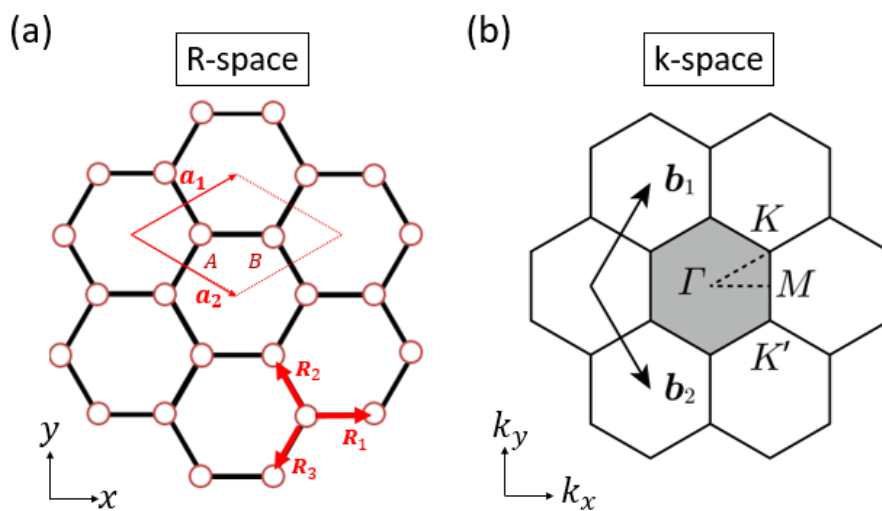


図 3.1: (a) 茶色の円は原子を表している。 a_1, a_2 は基本格子ベクトルである。赤線で描かれたひし形がユニットセルである。(b) 灰色に塗りつぶした領域が第1ブリルアンゾーンである。点線は既約ブリルアンゾーンである。ブリルアンゾーンは正六角形をしており、その頂点を K 点 K' 点と呼ぶ。また六角形の中心を Γ 点、辺の中心を M 点と呼ぶ。

になるためバレー偏極は生じないこと、また A 原子と B 原子が等価であるから擬スピンの偏極も生じないことを示す。

3.1.1 六方格子系のエネルギー分散関係

六方格子系の格子定数を a とすれば基本並進ベクトルは

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{3a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{a}_2 = \left(\frac{3a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \quad (3.1)$$

であり、 60° の角を成す。グラフェンの場合、 a は 2.46\AA である。A 原子の最近接原子である 3 つの B 原子へのベクトルを $\mathbf{R}_j (j = 1, 2, 3)$ とおくと、 \mathbf{R}_j は

$$\mathbf{R}_1 = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \mathbf{R}_2 = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right), \mathbf{R}_3 = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \quad (3.2)$$

である。逆格子ベクトルは定義から

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\sqrt{3}}{3a}\pi, \frac{2}{a}\pi \right), \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\sqrt{3}}{3a}\pi, -\frac{2}{a}\pi \right), \quad (3.3)$$

であり 120° の角度をなす。系が並進対称性を持つので波動関数はブロッホの定理を満たす。ブロッホの定理を満たす波動関数をブロッホ軌道と呼ぶ。六方格子系中の電子 1 個のタイトバインディング波動関数 $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は A 原子の p_z 軌道からなるブロッホ軌道 $\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ と B 原子の p_z 軌道からなるブロッホ軌道 $\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ の線形結合で表される。

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = C_A(\mathbf{k})\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_B(\mathbf{k})\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (3.4)$$

ここでブロッホ軌道は各原子に局在した p_z 軌道 $\varphi(\mathbf{r})$ を用いて以下のように与えられる。

$$\Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \quad (3.5)$$

$$\Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_B} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B). \quad (3.6)$$

ここで \mathbf{R}_A は A 原子の位置、 \mathbf{R}_B は B 原子の位置を表す。 N は結晶中のユニットセルの数である。タイトバインディング波動関数 $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ に左から $\Phi_A^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})H$ や $\Phi_B^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})H$ をかけて \mathbf{r} で積分すると

$$\begin{cases} \langle \Phi_A | H | \Psi \rangle = C_A \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle + C_B \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | H | \Psi \rangle = C_A \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle + C_B \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle, \end{cases} \quad (3.7)$$

を得る。ここで H はハミルトニアンであり、固有値を E とすれば $H\Psi = E\Psi$ より

$$\begin{cases} EC_A \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + EC_B \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = C_A \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle + C_B \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \\ EC_A \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle + EC_B \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle = C_A \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle + C_B \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle, \end{cases} \quad (3.8)$$

と書くことができる。この連立方程式はユニットセル内の電子軌道の自由度が 2 であることに対応して、2 次元の行列を用いて表現することができる。

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

ここでハミルトニアン行列 H を

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

と書いて、重なり行列 S を

$$S = \begin{pmatrix} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle \\ \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle & \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

として、タイトバインディング波動関数の係数 $C_A(\mathbf{k}), C_B(\mathbf{k})$ を並べたベクトルを C とかけば、シュレティンガー方程式

$$HC = ESC, \quad (3.12)$$

を得る。 C はスピんに準えて擬スピンと呼ぶ。擬スピンについての議論は 3.1.2 節で行う。次にハミルトニアン行列の各要素を求める。プロッホ軌道の定義式 (3.5) を行列要素に代入する。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) | H | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A)} \langle \varphi(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A) | H | \varphi(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A)} \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AA}} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{AA}} \langle \varphi(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{R}_{AA}) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.13)$$

2 行目では変数変換 $\mathbf{r} - \mathbf{R}_A = \mathbf{r}'$ を行った。また、最後の行では $\Delta \mathbf{R}_{AA} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A$ を定義した。ここで、 $\Delta \mathbf{R}_{AA} = 0$ のみを考えると、

$$\langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle \simeq \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AA}} \langle \varphi(\mathbf{r}) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \equiv \epsilon, \quad (3.14)$$

となる。これは A 原子のオンサイトポテンシャルにほかならない。ポテンシャルエネルギーの原点は自由に選べるので ϵ とした。同様にして

$$\langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \simeq \epsilon, \quad (3.15)$$

を得る。次に $\langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle$ を求める。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_B} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)} \langle \varphi(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A) | H | \varphi(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A)} \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AB}} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{AB}} \langle \varphi(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{R}_{AB}) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.16)$$

ここでも 2 行目では変数変換 $\mathbf{r} - \mathbf{R}_B = \mathbf{r}'$ を行い、最後の行では $\Delta \mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ を定義した。最近接までのとびうつり積分を考えているので、最近接間の 3 つのベクトル $\Delta \mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ を考える。よって

$$\langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle = t(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3}) \equiv tf(\mathbf{k}), \quad (3.17)$$

である。ただし、ここでエネルギーの次元をもつ t は

$$t = \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) | H | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \quad (j = 1, 2, 3), \quad (3.18)$$

であり、とびうつり積分と呼ばれ、この章では $t < 0$ を約束する。グラフェンの場合は $t = -2.7\text{eV}$ である。ハミルトニアン行列はエルミート行列であるから、 $\langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle^*$ が成立する。したがってハミルトニアン行列 (3.10) は

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon & tf(\mathbf{k}) \\ tf(\mathbf{k})^* & \epsilon \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

と表される。同様に重なり行列 S の各行列要素を求める。 $\langle \Phi_A | \Phi_A \rangle$ についてはプロット軌道の定義を代入して

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}'_A)} \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) \rangle, \end{aligned} \quad (3.20)$$

を得る。最近接までを考えるので、 $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}'_A$ の場合のみを考えればよい。電子軌道 φ が規格化されているということから、

$$\langle \Phi_A | \Phi_A \rangle = 1, \quad \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle = 1, \quad (3.21)$$

を得る。重なり行列の非対角要素については、ハミルトニアン行列の非対角要素を求めたときの議論と同様にして、

$$\langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = sf(\mathbf{k}), \quad (3.22)$$

$$\langle \Phi_B | \Phi_A \rangle = sf(\mathbf{k})^*, \quad (3.23)$$

を得る。ここで無次元の量 s は、重なり積分とよばれ

$$s = \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \quad (j = 1, 2, 3), \quad (3.24)$$

で定義される ($s > 0$)。こうして重なり行列 S (3.11) も

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf(\mathbf{k})^* & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

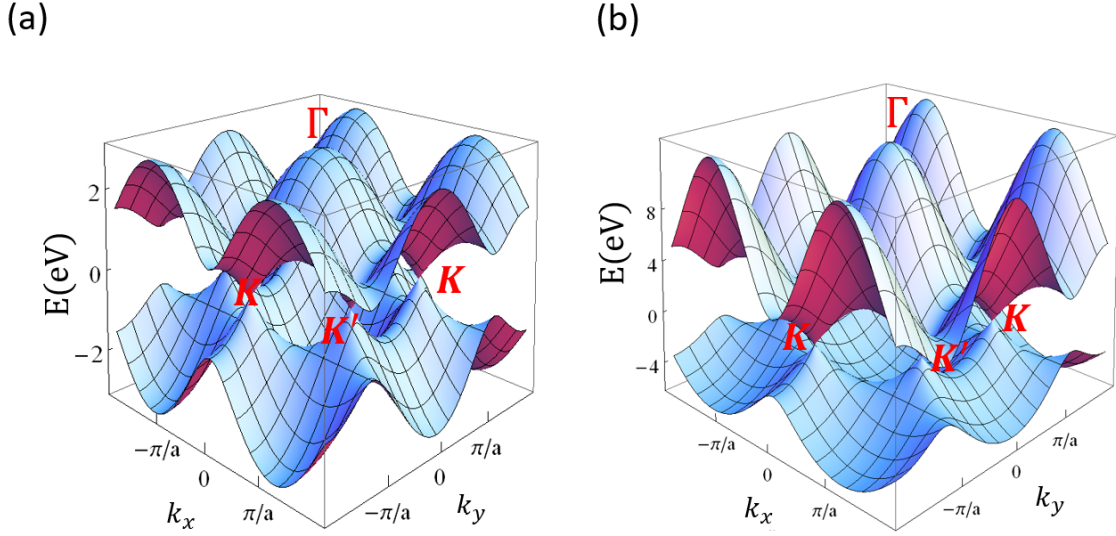


図 3.2: 六方格子系のエネルギー分散関係。K 点ならびに K' 点で伝導帯と価電子帯が接している。ε = 0[eV] とした。(a) s = 0, t = -2.7[eV] (b) s = 0.129, t = -2.7[eV]

のように表される。シュレティンガー方程式 $HC = ESC$ が E と C について非自明な解 ($C \neq 0$) を持つための必要十分条件は $H - ES$ が逆行列をもたないことであり、

$$\det[H - ES] = 0, \tag{3.26}$$

である。この E についての 2 次方程式を解くと、価電子帯に対応するエネルギー固有値 E^v と伝導帯に対応するエネルギー固有値 E^c が k の関数として求まる。 t が負をとることに注意して

$$E^v(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon + tw(\mathbf{k})}{1 + sw(\mathbf{k})}, \tag{3.27}$$

$$E^c(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon - tw(\mathbf{k})}{1 - sw(\mathbf{k})}, \tag{3.28}$$

を得る。図 3.2 で $E^v(\mathbf{k}), E^c(\mathbf{k})$ を k の関数としてプロットした。ここで $w(\mathbf{k})$ は

$$w(\mathbf{k}) = |f(\mathbf{k})| = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}, \tag{3.29}$$

であり、 k -空間での六回回転に対して対称な関数であると同時に、ブリルアンゾーンの 1 倍周期、すなわち任意の整数 p, q に関して、 $w(\mathbf{k} + pb_1 + qb_2) = w(\mathbf{k})$ を満たす。 $E^c(\mathbf{k}) = E^v(\mathbf{k})$ を k について解けば、正六角形のブリルアンゾーンの 6 つの角で、価電子帯と伝導帯は接していることがわかる。この 6 点のうち、逆格子ベクトルで結べる等価な 3 点を K 点, 残りの 3 点を K' 点と呼ぶ。 K 点ならびに K' 点の座標は

$$\mathbf{K} = \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right), \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right), \left(0, -\frac{4\pi}{3a} \right), \tag{3.30}$$

$$\mathbf{K}' = \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a} \right), \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a} \right), \left(0, \frac{4\pi}{3a} \right), \tag{3.31}$$

図 3.2: img/energyofG.png

である。図 3.1 に示したように、ブリルアンゾーンの中央 $(0, 0)$ を Γ 点, 正六角形の辺の midpoint を M 点と呼ぶ。6 個の M 点の座標は

$$M = \left(\pm \frac{\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{\pi}{a} \right), \left(\pm \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0 \right), \quad (3.32)$$

で与えられる。但し複合は任意である。向かい合う M 点は逆格子ベクトルでつながるので等価でない M 点は 3 組ある。また K, K', Γ, M の座標を式 (3.29) に代入すると

$$w(\mathbf{K}) = w(\mathbf{K}') = 0, \quad (3.33)$$

$$w(\mathbf{M}) = 1, \quad (3.34)$$

$$w(\mathbf{\Gamma}) = 3, \quad (3.35)$$

になる。

関数 $w(\mathbf{k})$ のヘシアン行列

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 w(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 w(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} \\ \frac{\partial^2 w(\mathbf{k})}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 w(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} \end{pmatrix}, \quad (3.36)$$

の固有値は M 点で $-\frac{a^2}{2}, \frac{3a^2}{2}$ なので M 点で $w(\mathbf{k})$ は鞍点である。また、 Γ 点でのヘシアン行列の固有値は $-\frac{a^2}{2}, -\frac{a^2}{2}$ なので Γ 点で $w(\mathbf{k})$ は極大である。

最後に、ここで求めたハミルトニアン行列とエネルギー固有値を K 点 K' 点近傍で k_x, k_y の 1 次まで展開する。なお、簡単のためここでは $s = 0, \epsilon = 0$ とする。 K 点 K' 点を原点にした波数を $\Delta \mathbf{k}$ と定義する。すなわち、

$$\Delta \mathbf{k} = (\Delta k_x, \Delta k_y) = (k_x, k_y - \frac{4\pi}{3a}\xi), \quad (3.37)$$

などとする。ここで ξ は K 点近傍で -1 , K' 点近傍で $+1$ をとるバレーを選択する整数である。すると、関数 $f(\mathbf{k})$ は K^ξ 点近傍で

$$f(\Delta \mathbf{k}) = i \frac{\sqrt{3}a}{2} (\Delta k_x + i\xi \Delta k_y), \quad (3.38)$$

とかけるから、次を得る。

$$H = \begin{pmatrix} 0 & ti \frac{\sqrt{3}a}{2} (\Delta k_x + i\xi \Delta k_y) \\ -ti \frac{\sqrt{3}a}{2} (\Delta k_x - i\xi \Delta k_y) & 0 \end{pmatrix} = v_F (\xi \Delta k_y \sigma_x + \Delta k_x \sigma_y). \quad (3.39)$$

ここで $v_F = -t \frac{\sqrt{3}a}{2}$ であり、

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.40)$$

はパウリ行列である。このハミルトニアンは質量 0 のワイルハミルトニアン (massless weyl hamiltonian) に一致する。 K 点, K' 点近傍で電子は相対論的なふるまいをする (ディラック電子)。これらのことから K 点ならびに K' 点をディラック点とも呼ぶ。エネルギー固有値は、

$$E(\Delta \mathbf{k}) = \pm v_F \sqrt{\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2}, \quad (3.41)$$

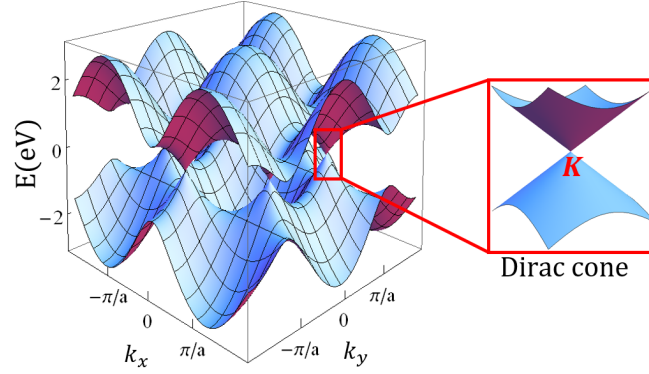


図 3.3: ディラック点近傍でエネルギー分散関係を展開すると線形の分散関係ディラックコーンが現れる。

と計算できて、図 3.3 に示したようにディラックコーンと呼ばれる線形の分散関係が現れる。電子の群速度はエネルギーの波数微分で与えられるから、この線形の分散関係はエネルギーによらず電子の群速度が一定であることを意味している。

3.1.2 六方格子系の擬スピン

エネルギー固有値が求まったところで、式 (3.12) で定義した擬スピン C を考察する。まずは価電子帯に対応する擬スピン C^v を求める。シュレティンガー方程式 $HC^v = E^v SC^v$ から、

$$\begin{pmatrix} \epsilon - E^v(\mathbf{k}) & tf(\mathbf{k}) - E^v(\mathbf{k})sf(\mathbf{k}) \\ tf(\mathbf{k})^* - E^v(\mathbf{k})sf(\mathbf{k})^* & \epsilon - E^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = 0. \quad (3.42)$$

これより、

$$C_A(\mathbf{k}) : C_B(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) : w(\mathbf{k}) = \sqrt{f(\mathbf{k})} : \sqrt{f(\mathbf{k})}^*, \quad (3.43)$$

となり、適当な係数 $\alpha(\mathbf{k})$ を用いて価電子帯の擬スピン $C^v(\mathbf{k})$ は

$$C^v(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} C_A^v(\mathbf{k}) \\ C_B^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \alpha(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ \sqrt{f(\mathbf{k})}^* \end{pmatrix}, \quad (3.44)$$

と書ける。 $\alpha(\mathbf{k})$ はタイトバインディング波動関数の規格化条件 $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ から決定する。

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle C_A \Phi_A + C_B \Phi_B | C_A \Phi_A + C_B \Phi_B \rangle \\ &= C_A^* C_A \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + C_B^* C_B \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle + C_B^* C_A \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle + C_A^* C_B \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle \\ &= C_A^* C_A + C_B^* C_B + C_B^* C_A sf(\mathbf{k})^* + C_A^* C_B sf(\mathbf{k}) \\ &= 2|\alpha(\mathbf{k})|^2 w(\mathbf{k}) (1 + sw(\mathbf{k})) \\ &= 1. \end{aligned} \quad (3.45)$$

こうして $\alpha(\mathbf{k})$ が求まる。

$$\alpha(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{2w(\mathbf{k})(1+sw(\mathbf{k}))}}. \quad (3.46)$$

同様にして、伝導帯に対応する擬スピン $C^c(\mathbf{k})$ も求め、結局、

$$C^v(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{2w(\mathbf{k})(1+sw(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ \sqrt{f(\mathbf{k})^*} \end{pmatrix}, \quad (3.47)$$

$$C^c(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{2w(\mathbf{k})(1-sw(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ -\sqrt{f(\mathbf{k})^*} \end{pmatrix}, \quad (3.48)$$

を得る。ここで $f(\mathbf{k})$ はブリルアンゾーンに対して 3 倍周期であることに注意する。すなわち任意の整数 p, q に関して、

$$f(\mathbf{k} + p\mathbf{b}_1 + q\mathbf{b}_2) = e^{\frac{2\pi i}{3}(p+q)} f(\mathbf{k}), \quad (3.49)$$

の関係がある。つまり、擬スピンは逆格子ベクトルで結ばれる等価な 2 点で異なる値をとりうるのだ。そのため擬スピンの要素を係数にもつタイトバインディング波動関数は多価関数となる。もちろん擬スピンの各要素の絶対値の 2 乗だけが物理的な意味をもち、ブリルアンゾーンの 1 倍周期の量となる。例えば、 $|C_A^v(\mathbf{k})|^2$ は価電子帯にいる波数 \mathbf{k} の電子が、A 原子に局在している確率を表している。ここで扱っている空間反転対称性を有する六方格子系においては、A 原子と B 原子は等価なのだから、電子が A, B 原子のどちらかにより局在することはありえず、 $|C_A^\lambda(\mathbf{k})|^2 = |C_B^\lambda(\mathbf{k})|^2$ が満たされる（ここで $\lambda = c, v$ はバンドを指定するラベルである）ことが式 (3.47) と式 (3.48) からわかる。

$$|C_A^v(\mathbf{k})|^2 = |C_B^v(\mathbf{k})|^2 = \frac{1}{2(1+sw(\mathbf{k}))}, \quad (3.50)$$

$$|C_A^c(\mathbf{k})|^2 = |C_B^c(\mathbf{k})|^2 = \frac{1}{2(1-sw(\mathbf{k}))}. \quad (3.51)$$

このとき、擬スピン偏極は起きていないという。

実は上で求めた擬スピン (3.47), (3.48) は、シュレティンガー方程式 $HC = ESC$ を満たす数ある擬スピンの例のうちの 1 つにすぎない。例えば、上で求めた擬スピン以外にも

$$C^v(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{2w(\mathbf{k})(1+sw(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} f(\mathbf{k}) \\ w(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (3.52)$$

$$C^c(\mathbf{k}) = i \sqrt{\frac{1}{2w(\mathbf{k})(1-sw(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} \sqrt{f(\mathbf{k})} \\ -\sqrt{f(\mathbf{k})^*} \end{pmatrix}, \quad (3.53)$$

など $HC^\lambda = E^\lambda SC^\lambda$ を満たす擬スピンは無数に存在する。そこで、空間反転対称性をもった六方格子系の擬スピンは一般にどのように表せるかを考える。すぐ上で述べたように、擬スピンの各要素の絶対値の 2 乗は物理的な意味を持つため、不変である。すなわち、どのように擬スピンを選んでも式 (3.50) と式 (3.51)

を満たすべきであるから、実数 $\theta_A^\lambda(\mathbf{k}), \theta_B^\lambda(\mathbf{k})$ を用いてひとまず擬スピンを

$$C^v(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{2(1+sw(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} e^{i\theta_A^v(\mathbf{k})} \\ e^{i\theta_B^v(\mathbf{k})} \end{pmatrix}, \quad (3.54)$$

$$C^c(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{2(1-sw(\mathbf{k}))}} \begin{pmatrix} e^{i\theta_A^c(\mathbf{k})} \\ e^{i\theta_B^c(\mathbf{k})} \end{pmatrix}, \quad (3.55)$$

と記す。これらを $HC^\lambda = E^\lambda SC^\lambda$ に代入することで、 $\theta_A^\lambda(\mathbf{k}), \theta_B^\lambda(\mathbf{k})$ にどのような条件が課されるかを調べる。価電子帯については、

$$\begin{pmatrix} \epsilon & tf(\mathbf{k}) \\ tf(\mathbf{k})^* & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\theta_A^v(\mathbf{k})} \\ e^{i\theta_B^v(\mathbf{k})} \end{pmatrix} = \frac{\epsilon + tw(\mathbf{k})}{1 + sw(\mathbf{k})} \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf(\mathbf{k})^* & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\theta_A^v(\mathbf{k})} \\ e^{i\theta_B^v(\mathbf{k})} \end{pmatrix},$$

$$\begin{cases} (1 + sw(\mathbf{k})) (\epsilon e^{i\theta_A^v(\mathbf{k})} + tf(\mathbf{k}) e^{i\theta_B^v(\mathbf{k})}) = (\epsilon + tw(\mathbf{k})) (e^{i\theta_A^v(\mathbf{k})} + sf(\mathbf{k}) e^{i\theta_B^v(\mathbf{k})}) \\ (1 + sw(\mathbf{k})) (\epsilon e^{i\theta_B^v(\mathbf{k})} + tf(\mathbf{k})^* e^{i\theta_A^v(\mathbf{k})}) = (\epsilon + tw(\mathbf{k})) (e^{i\theta_B^v(\mathbf{k})} + sf(\mathbf{k})^* e^{i\theta_A^v(\mathbf{k})}), \end{cases} \quad (3.56)$$

である。式 (3.56) を整理して、

$$e^{i(\theta_B^v(\mathbf{k}) - \theta_A^v(\mathbf{k}))} = \frac{f(\mathbf{k})^*}{w(\mathbf{k})} = \sqrt{\frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}}, \quad (3.57)$$

を得る。両辺の対数をとれば、 $\theta_A^v(\mathbf{k}), \theta_B^v(\mathbf{k})$ に課される条件が求まる。

$$\theta_B^v(\mathbf{k}) - \theta_A^v(\mathbf{k}) = \frac{1}{2i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}. \quad (3.58)$$

伝導帯についても同様の計算をして

$$\theta_B^c(\mathbf{k}) - \theta_A^c(\mathbf{k}) = \pi + \frac{1}{2i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}, \quad (3.59)$$

を得る。位相の差 $\theta_B^v(\mathbf{k}) - \theta_A^v(\mathbf{k})$ は複素数値関数の対数であるから多価関数である。その主値を k の関数としてプロットしたのが図 3.4(a) である。関数 $f(\mathbf{k})$ がブリルアンゾーンに対して周期的でないことに対応して、この図もブリルアンゾーンに周期的ではない。図 3.4(b) は主値に限らずプロットした様子である。ディラック点近傍の周りを回転しながら値が変化していく様子が分かる。

なお、空間反転対称性の有する六方格子系の擬スピンは、 K 点, K' 点直上では不定形 $\frac{0}{0}$ となり定義できないことに注意したい。これはディラック点でハミルトニアンが零行列となり、その固有ベクトルが定義できないことに由来している。

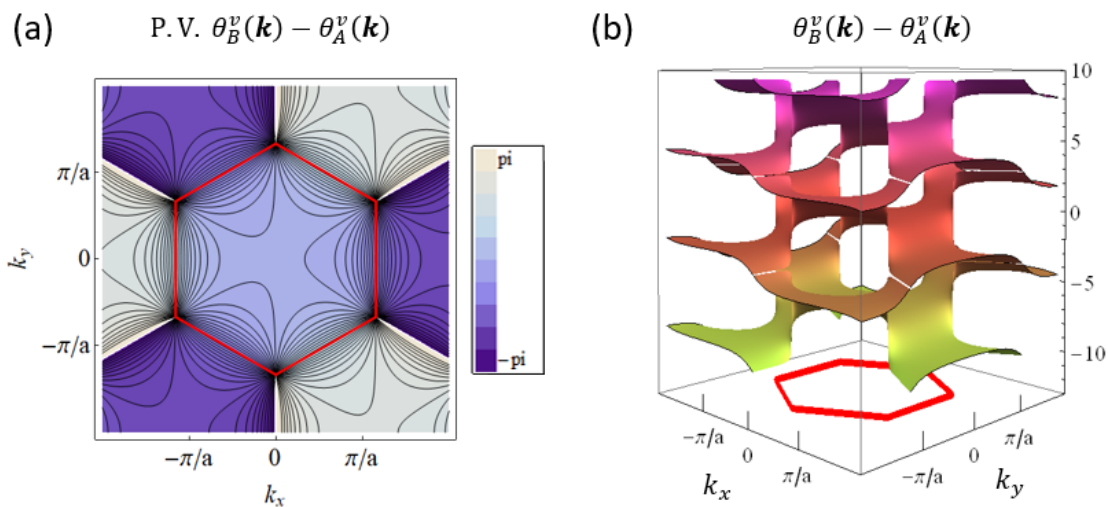


図 3.4: 擬スピンの位相の差のプロット。(a) $\theta_B^v(\mathbf{k}) - \theta_A^v(\mathbf{k})$ の主値の等高線をプロットした。赤い正六角形の内側が第 1 ブリルアンゾーンである。明らかにブリルアンゾーンに対して周期的ではない。これは関数 $f(\mathbf{k})$ が逆格子ベクトルだけ進んでも元に戻らない関数だからである。(b) 複素数の対数をとっているので多価関数である。

3.1.3 六方格子系の光吸収

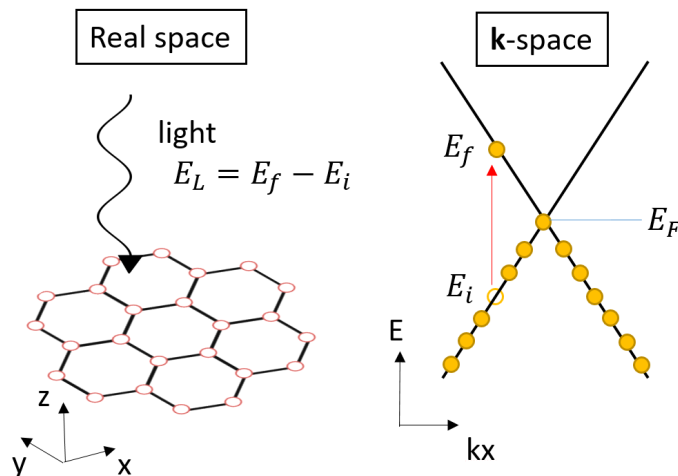


図 3.5: 空間反転対称性を保った六方格子系の光吸収の様子

空間反転対称性を持つ六方格子系における光吸収を議論する。可視光線を原子層に垂直に照射し、電子が価電子帯から伝導帯に励起する光吸収の様子を図 3.5 に示した。始状態 $\Psi^v(k_i, r)$ は電子が価電子帯にいる状態で、終状態 $\Psi^c(k_f, r)$ は電子が伝導帯にいる状態である。ここで k_i, k_f は始状態と終状態の波数であ

る。この 2 つの状態は 3.1.1 節で説明したタイトバインディング法により求める。式 (3.4) を再び示すと

$$\Psi^v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) = C_A^v(\mathbf{k}_i)\Phi_A(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) + C_B^v(\mathbf{k}_i)\Phi_B(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}), \quad (3.60)$$

$$\Psi^c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) = C_A^c(\mathbf{k}_f)\Phi_A(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) + C_B^c(\mathbf{k}_f)\Phi_B(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}), \quad (3.61)$$

である。式 (2.16) のダイポールベクトル $D(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ の定義に式 (3.60) と式 (3.61) を代入する。

$$\begin{aligned} D(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) &= \langle \Psi^c(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Psi^v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle C_A^c(\mathbf{k}_f)\Phi_A(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) + C_B^c(\mathbf{k}_f)\Phi_B(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | C_A^v(\mathbf{k}_i)\Phi_A(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) + C_B^v(\mathbf{k}_i)\Phi_B(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle \\ &= C_A^c(\mathbf{k}_f)^* C_A^v(\mathbf{k}_i) \langle \Phi_A(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle + C_B^c(\mathbf{k}_f)^* C_B^v(\mathbf{k}_i) \langle \Phi_B(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_B(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle \\ &\quad + C_A^c(\mathbf{k}_f)^* C_B^v(\mathbf{k}_i) \langle \Phi_A(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_B(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle + C_B^c(\mathbf{k}_f)^* C_A^v(\mathbf{k}_i) \langle \Phi_B(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.62)$$

まずは式 (3.62) の 1 項目と 2 項目が 0 になることを示す。ブロッホ軌道の定義式 (3.5), (3.6) を代入する。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_A(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}'_A} \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \nabla | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}'_A} \langle \varphi(\mathbf{r}' + \mathbf{R}'_A - \mathbf{R}_A) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}') \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}'_A} \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}'_A - \mathbf{R}_A) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AA}} \sum_{\mathbf{R}'_A} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \Delta \mathbf{R}_{AA}} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{R}'_A} \langle \varphi(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{R}_{AA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AA}} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \Delta \mathbf{R}_{AA}} \langle \varphi(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{R}_{AA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f} \\ &\simeq \langle \varphi(\mathbf{r}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}. \end{aligned} \quad (3.63)$$

2 行目では変数変換 $\mathbf{r} - \mathbf{R}'_A = \mathbf{r}'$ を行った。また、4 行目では $\Delta \mathbf{R}_{AA} = \mathbf{R}'_A - \mathbf{R}_A$ を定義した。近似的に最近接までの積分を考え、 $\Delta \mathbf{R}_{AA} = 0$ とした。ここで p_z 軌道 $\varphi(\mathbf{r})$ で ∇ を挟んだ積分値は、2 つの p_z 軌道の偶奇性から 0 になる。よって、

$$\langle \Phi_A(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle = 0, \quad (3.64)$$

である。同様にして

$$\langle \Phi_B(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_B(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle = 0, \quad (3.65)$$

を得る。これで初めの 2 項が 0 になることが示せた。次に残りの 2 項を計算する。

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_A(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_B(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_B} \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \nabla | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_B} \langle \varphi(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}') \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_A} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_B} \langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AB}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_{AB}} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{R}_A} \langle \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{AB}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \sum_{\Delta \mathbf{R}_{AB}} e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_{AB}} \langle \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{AB}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f} \\
&= \sum_{\Delta \mathbf{R}_{BA}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_{BA}} \langle \varphi(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}. \tag{3.66}
\end{aligned}$$

ここでも 2 行目では変数変換 $\mathbf{r} - \mathbf{R}_B = \mathbf{r}'$ を行い、4 行目では $\Delta \mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ を定義し、最後の行では、 $\Delta \mathbf{R}_{BA} = -\Delta \mathbf{R}_{AB}$ を定義して書き換えた。式 (3.67) に示すことを用いてさらに書き換える。ただし、式 (3.67) では $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{BA}$ という変数変換を行っている。

$$\begin{aligned}
\langle \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle^* &= -\langle \varphi(\mathbf{r}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{BA}) \rangle \\
&= -\langle \varphi(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}') \rangle \\
&= -\langle \varphi(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle. \tag{3.67}
\end{aligned}$$

これより、

$$\langle \Phi_A(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_B(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle = - \sum_{\Delta \mathbf{R}_{BA}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_{BA}} \langle \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle^* \delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}, \tag{3.68}$$

を得る。同様にして

$$\langle \Phi_B(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_A(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) \rangle = \sum_{\Delta \mathbf{R}_{BA}} e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_{BA}} \langle \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle \delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}, \tag{3.69}$$

である。式 (3.68), (3.69) でクロネッカーのデルタ $\delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}$ が現れたことから分かるように、ダイポール近似では遷移の前後で波数は変わらない。すなわち $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f$ の遷移 (垂直遷移) のみが許される。ここで $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f$ と定義すればダイポールベクトル $D(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)$ は \mathbf{k} の関数として

$$\begin{aligned}
D(\mathbf{k}) &= -C_A^c(\mathbf{k})^* C_B^v(\mathbf{k}) \sum_{\Delta \mathbf{R}_{BA}} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{BA}} \langle \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle^* \\
&\quad + C_B^c(\mathbf{k})^* C_A^v(\mathbf{k}) \sum_{\Delta \mathbf{R}_{BA}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{BA}} \langle \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle, \tag{3.70}
\end{aligned}$$

とかける。ここで p_z 軌道の偶奇性と六方格子系が 1 つの原子を中心に 3 回回転対称性をもつことから、アトミックなダイポールベクトルは適当な定数 I を用いて

$$\langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle = -I \mathbf{R}_j \quad (j = 1, 2, 3) \tag{3.71}$$

と書くことができる。書き方を改めて、 $\langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle$ の x 成分を m_{opt} と定義すれば^[17],

$$\sum_{\Delta \mathbf{R}_{BA}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{BA}} \langle \varphi(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{R}_{BA}) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{a} m_{\text{opt}} \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \quad (3.72)$$

になる。よって式 (3.70) のダイポールベクトル $D(\mathbf{k})$ は

$$\begin{aligned} D(\mathbf{k}) &= \frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{a} \left\{ C_A^c(\mathbf{k})^* C_B^v(\mathbf{k}) \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j - C_B^c(\mathbf{k})^* C_A^v(\mathbf{k}) \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right\} \\ &= \frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{2a} \frac{1}{\sqrt{1-s^2w(\mathbf{k})^2}} \left\{ e^{i(\theta_B^v(\mathbf{k})-\theta_A^c(\mathbf{k}))} \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j - e^{i(\theta_A^v(\mathbf{k})-\theta_B^c(\mathbf{k}))} \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right\} \\ &= \frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{2a} \frac{e^{i(\theta_A^v(\mathbf{k})-\theta_B^c(\mathbf{k}))}}{\sqrt{1-s^2w(\mathbf{k})^2}} \left\{ e^{i(\pi+\frac{1}{i}\log\frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})})} \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j - \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right\} \\ &= \frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{2a} \frac{e^{i(\theta_A^v(\mathbf{k})-\theta_B^c(\mathbf{k}))}}{\sqrt{1-s^2w(\mathbf{k})^2}} \left\{ -\frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})} \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j - \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right\} \\ &= -\frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{2af(\mathbf{k})} \frac{e^{i(\theta_A^v(\mathbf{k})-\theta_B^c(\mathbf{k}))}}{\sqrt{1-s^2w(\mathbf{k})^2}} \left\{ f(\mathbf{k})^* \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j + f(\mathbf{k}) \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right\} \\ &= -\frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{af(\mathbf{k})} \frac{e^{i(\theta_A^v(\mathbf{k})-\theta_B^c(\mathbf{k}))}}{\sqrt{1-s^2w(\mathbf{k})^2}} \text{Re} \left[f(\mathbf{k}) \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right], \end{aligned} \quad (3.73)$$

となる。ただし、式 (3.58) と式 (3.59) の辺々を足して、式を整理して求まる関係式

$$\theta_B^v(\mathbf{k}) - \theta_A^c(\mathbf{k}) = \theta_A^v(\mathbf{k}) - \theta_B^c(\mathbf{k}) + \pi + \frac{1}{i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}, \quad (3.74)$$

を式 (3.73) の 3 行目で用いた。式の後半が Re で表されていることから、いたる波数 \mathbf{k} でダイポールベクトルの実部と虚部は平行であることが示せる。というのも、Re でくくったベクトルの部分を $(D_x, D_y, 0)^t$ と書き、その係数を $re^{i\phi}$ とかけば、

$$D(\mathbf{k}) = re^{i\phi} \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.75)$$

であり、その実部と虚部は、 D_x, D_y, r, ϕ を全て実数であるとしているから、

$$\text{Re}[D(\mathbf{k})] = r \cos \phi \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.76)$$

$$\text{Im}[D(\mathbf{k})] = r \sin \phi \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.77)$$

であり、やはりダイポールベクトルの実部と虚部は常に平行であることが示せた。式 (3.76) と式 (3.77) よりダイポールベクトルは $\phi = \pi/2$ を選択すると純虚数ベクトル、 $\phi = 0$ を選択すると実ベクトルになる。なお、 Γ 点においては

$$\sum_{j=1}^3 e^{-i\Gamma \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_3 = \mathbf{0}, \quad (3.78)$$

より任意の ϕ で $D(\Gamma) = 0$ である。このことは Γ 点では光吸収は起きないことを意味する。

例えば、擬スピンの位相を

$$\theta_A^v(\mathbf{k}) = \theta_A^c(\mathbf{k}) = \frac{1}{4i} \log \frac{f(\mathbf{k})}{f(\mathbf{k})^*}, \quad (3.79)$$

$$\theta_B^v(\mathbf{k}) = \frac{1}{4i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}, \quad (3.80)$$

$$\theta_B^c(\mathbf{k}) = \pi + \frac{1}{4i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}, \quad (3.81)$$

と選択することで、 $\phi = 0$ にできるので、いたる \mathbf{k} においてダイポールベクトルを実数に定義できる。実際に位相を上のように選んだときは、

$$e^{i(\theta_A^v(\mathbf{k}) - \theta_B^c(\mathbf{k}))} = -\sqrt{\frac{f(\mathbf{k})}{f(\mathbf{k})^*}}, \quad (3.82)$$

であるから、

$$\begin{aligned} D(\mathbf{k}) &= -\frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{a} \frac{1}{w(\mathbf{k})\sqrt{1-s^2w(\mathbf{k})^2}} \text{Re} \left[f(\mathbf{k}) \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right] \\ &= -\frac{m_{\text{opt}}}{w(\mathbf{k})\sqrt{1-s^2w(\mathbf{k})^2}} \begin{pmatrix} 1 + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} - 2 \cos^2 \frac{k_y a}{2} \\ \sqrt{3} \sin \frac{k_y a}{2} \sin \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.83)$$

である。式 (3.83) は実ベクトルである。また、このダイポールベクトルを K 点、 K' 点近傍で展開すると、

$$D(\mathbf{K}^\xi) = \frac{3m_{\text{opt}}}{2|\Delta\mathbf{k}|} \xi \begin{pmatrix} \Delta k_y \\ -\Delta k_x \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.84)$$

と書くことができる。 $\Delta k_x, \Delta k_y$ は K 点 K' 点から測った波数であり、 $|\Delta\mathbf{k}| = \sqrt{\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2}$ である。式 (3.84) はベクトル場としての $D(\mathbf{k})$ が渦巻き構造をもつことがわかる。図 3.6(a) は式 (3.83) を実際に \mathbf{k} の関数としてプロットしたもので、確かに K 点 K' 点で渦巻き構造があることが分かる。一方で、例えば

$$\theta_A^v(\mathbf{k}) = \theta_B^c(\mathbf{k}) = 0, \quad (3.85)$$

$$\theta_B^v(\mathbf{k}) = \frac{1}{2i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}, \quad (3.86)$$

$$\theta_A^c(\mathbf{k}) = -\pi - \frac{1}{2i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}, \quad (3.87)$$

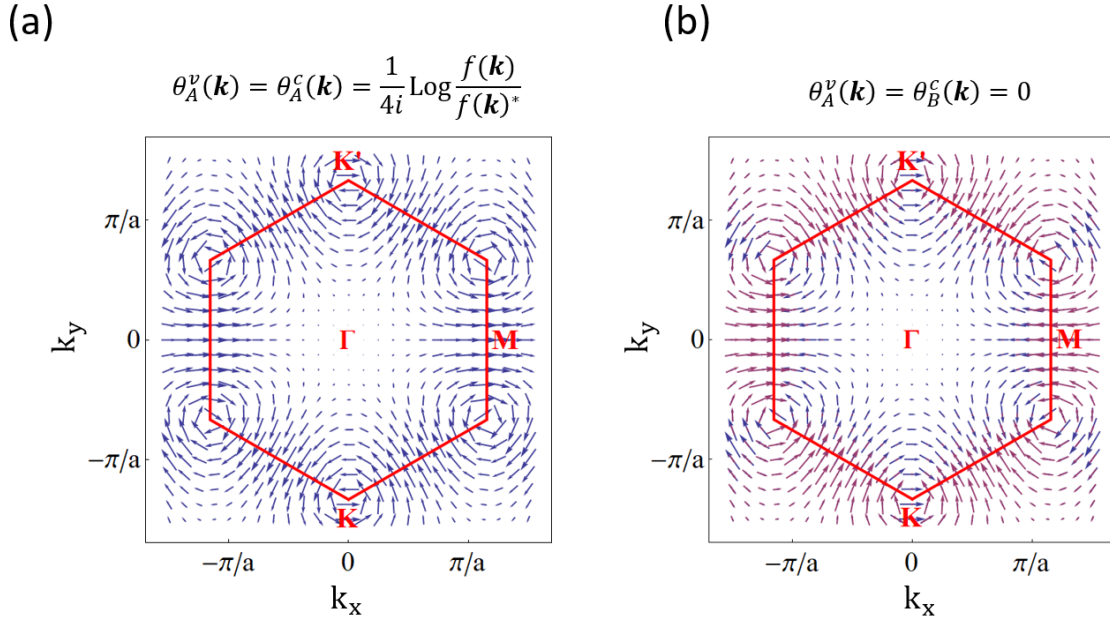


図 3.6: 空間反転対称性をもつ六方格子系のダイポールベクトルをブリルアンゾーンの各点で表示した。青い矢印はダイポールベクトルの実部を、紫の矢印は虚部を表す。赤い正六角形の内側が第 1 ブリルアンゾーンである。(a) 適当な位相 ($\phi = 0$) を選ぶことによってダイポールベクトルは実数に定義できる。(b) ダイポールベクトルが虚数になる場合は、その実部と虚部がいたるところで平行になる。

という位相の取り方をした場合、ダイポールベクトルは虚数になるが、ダイポールベクトルの実部と虚部はいたるところで平行である。ダイポールベクトルの実部と虚部が平行であるとき、バレー偏極が生じないことが簡単な計算から以下のように示すことができる。いまいたるところで実部と虚部が平行なダイポールベクトルが式 (3.75) で与えられていて、これと円偏光のジョーンズベクトル \mathbf{J}_σ との内積を計算すると、

$$|M_\sigma(\mathbf{k})|^2 \propto |\mathbf{J}_\sigma \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k})|^2 = \left| \frac{r e^{i\phi}}{\sqrt{2}} (D_x - \sigma i D_y) \right|^2 = \frac{r^2}{2} (D_x^2 + D_y^2), \quad (3.88)$$

であり、遷移行列要素の絶対値の 2 乗は σ によらない。ここで $\sigma^2 = 1$ を用いた。系に右回り円偏光 ($\sigma = -1$) を照射しようと、左回り円偏光 ($\sigma = +1$) を照射しようと遷移確率は同じである。よって、ダイポールベクトルの実部と虚部が平行であるときは、バレー偏極は起きない。ダイポールベクトルの実部と虚部が平行であることは、バレー偏極が起きないことの必要十分条件であるが、その逆をとって、ダイポールベクトルの実部と虚部が平行でなければ、左右回り円偏光を入射したときに光吸収が異なるとも言える。

実際に左右円偏光を照射した時の遷移行列要素の絶対値の 2 乗を具体的に書き下すと

$$|M_\sigma(\mathbf{k})|^2 \propto \frac{m_{\text{opt}}^2}{2w(\mathbf{k})^2(1-s^2w(\mathbf{k})^2)} \left\{ \left(\cos k_y a - \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \right)^2 + 3 \sin^2 \frac{k_y a}{2} \sin^2 \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \right\}, \quad (3.89)$$

であり、やはり σ によらない。式 (3.89) は擬スピンの位相の取り方に依存しない。またこの式 (3.89) は 6

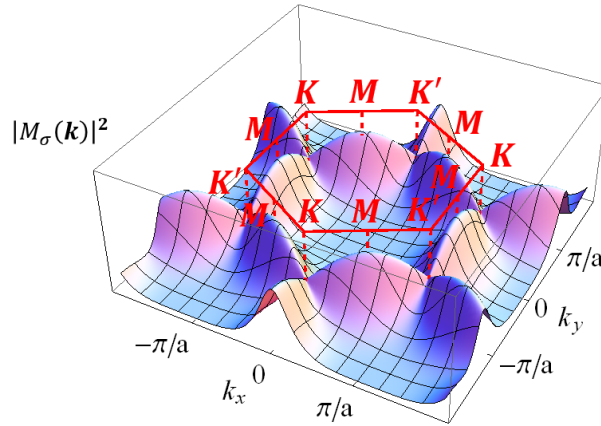


図 3.7: 空間反転対称性を有する六方格子系に左右回り円偏光を照射した時の遷移行列要素の絶対の 2 乗。赤い正六角形の内側が第 1 ブリルアンゾーンである。M 点で最大であり、 Γ 点で 0 になる。

回回転対称性をもつ。対称性の良い点での遷移行列要素の絶対値の 2 乗は、

$$|M_\sigma(\mathbf{K}^\xi)|^2 = 0, \tag{3.90}$$

$$|M_\sigma(\Gamma)|^2 = 0, \tag{3.91}$$

$$|M_\sigma(M)|^2 = \frac{2m_{\text{opt}}^2}{1-s^2}, \tag{3.92}$$

である。図 3.7 は式 (3.89) を k の関数としてプロットしたものである。M 点で最大値をとり、 Γ 点で 0 になるのが確認できる。

3.1.4 垂直遷移のみが許されることのより直感的な理解

3.1.3 節ではダイポールベクトルを計算する過程で、ダイポール近似の下ではクロネッカーのデルタ δ_{k_i, k_f} が現れ、光吸収の前後で電子の波数が変わらない ($k_i = k_f$) 垂直遷移のみが許されることを説明した。ここでは可視光程度の波長をもつ光を系に照射した時の光吸収において、垂直遷移のみが許されることをより直感的に説明する。エネルギーバンドギャップが 1~3eV 程度の半導体に可視光線を照射し、電子が価電子帯から伝導帯に励起する状況を考える。このとき、

1. エネルギー保存則 $E_i + E_L = E_f$

2. 運動量保存則 $k_i + k_{\text{opt}} = k_f$

が満たされている遷移行列要素の寄与が最も大きくなる。ここで E_i, E_f, k_i, k_f は図 3.8 に書き入れたように、それぞれ、始状態のエネルギー、終状態のエネルギー、始状態の波数、終状態の波数である。また E_L, k_{opt} は入射する光のエネルギーと波数である。ブリルアンゾーンの大きさは格子定数 a を用いて $2\pi/a$ 程度と見積もることができて、例えばグラフェンの場合 $a = 0.246\text{nm}$ だから、

$$k_{\text{BZ}} = \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{0.246[\text{nm}]} \simeq 25.5[1/\text{nm}], \tag{3.93}$$

図 3.7: img/MaEllofG.png

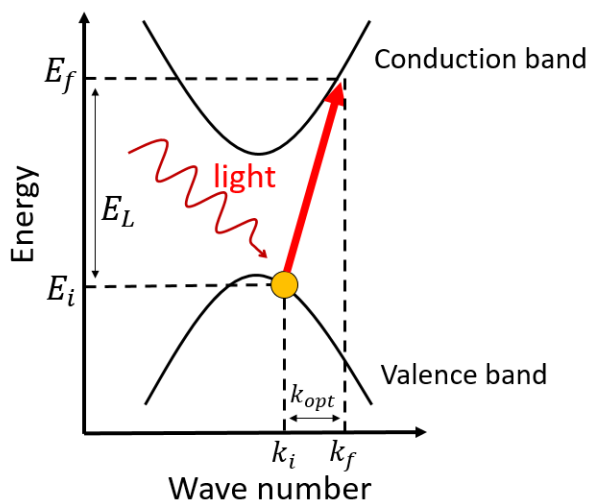


図 3.8: 照射された光から電子はエネルギーを得て、価電子帯から伝導帯に励起する。

であり、入射光は可視光線なのでその波長は 500nm 程度であるから

$$k_{\text{opt}} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{500[\text{nm}]} \simeq 0.012[1/\text{nm}], \quad (3.94)$$

であるから、

$$\frac{k_{\text{opt}}}{k_{\text{BZ}}} \simeq \frac{0.012[1/\text{nm}]}{25.5[1/\text{nm}]} \simeq 4.7 \times 10^{-4}, \quad (3.95)$$

ゆえに $k_{\text{opt}} = 0$ としてしまってよい。ゆえに、運動量保存則は近似的に $k_i = k_f$ となる。一方でダイポール近似がよくない X 線領域 ($\lambda \sim 0.1\text{nm}$) では、

$$k_{\text{opt}} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{0.1[\text{nm}]} \simeq 62.8[1/\text{nm}], \quad (3.96)$$

程度であり、これは k_{BZ} に比べて無視できない。この場合、近似 $k_i = k_f$ は成立しない。

3.2 空間反転対称性の破れた六方格子系

次に六方格子系で A 原子と B 原子のオンサイトエネルギーが $\Delta > 0$ だけ異なる系を議論する。この系は A 原子にホウ素, B 原子に窒素を配置した h-BN(hexagonal boron nitrogen 六方窒化ホウ素) などの物質の理解に役に立つ。この系では 3.1 節での議論と対照的に、空間反転対称性の破れによってエネルギーバンドギャップが開き、擬スピン偏極やバレー偏極が生じる。

3.2.1 エネルギー分散関係

この系のハミルトニアン行列は、各サイトのオンサイトエネルギーを表す対角要素の差が式 (3.19) の 0 から Δ に修正されて、

$$H = \begin{pmatrix} -\Delta/2 & tf(\mathbf{k}) \\ tf(\mathbf{k})^* & \Delta/2 \end{pmatrix}, \quad (3.97)$$

であたえられる。バンドインデックスを表す $\lambda = c, v$ を用いて表したシュレディンガー方程式

$$HC^\lambda = E^\lambda SC^\lambda, \quad (3.98)$$

を解くと、エネルギー固有値として

$$E^v(\mathbf{k}) = \frac{-2tsw(\mathbf{k})^2 - \sqrt{\Delta^2 - \Delta^2 s^2 w(\mathbf{k})^2 + 4t^2 w(\mathbf{k})^2}}{2(1 - s^2 w(\mathbf{k})^2)}, \quad (3.99)$$

$$E^c(\mathbf{k}) = \frac{-2tsw(\mathbf{k})^2 + \sqrt{\Delta^2 - \Delta^2 s^2 w(\mathbf{k})^2 + 4t^2 w(\mathbf{k})^2}}{2(1 - s^2 w(\mathbf{k})^2)}, \quad (3.100)$$

を得る。ここで $E^c(\mathbf{K}^\xi) = \Delta/2, E^v(\mathbf{K}^\xi) = -\Delta/2$ であるから K 点 K' 点でバンドギャップが Δ だけ発生する。すなわち A 原子と B 原子のオンサイトエネルギーの差だけバンドギャップが開く。

さて、3.1.1 節と同様に $s = 0$ としてこのハミルトニアンを K 点 K' 点近傍で k_x, k_y の 1 次まで展開する。

$$H = \begin{pmatrix} -\Delta/2 & ti\frac{\sqrt{3}a}{2}(\Delta k_x + i\xi\Delta k_y) \\ -ti\frac{\sqrt{3}a}{2}(\Delta k_x - i\xi\Delta k_y) & \Delta/2 \end{pmatrix} = v_F(\xi\Delta k_y\sigma_x + \Delta k_x\sigma_y) + \frac{\Delta}{2}\sigma_z, \quad (3.101)$$

ここで σ_z はパウリ行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.102)$$

である。ハミルトニアン (3.101) は質量項のあるワイルハミルトニアン (massive Weyl hamiltonian) である。エネルギー固有値は K 点 K' 点近傍で

$$E(\Delta\mathbf{k}) = \pm v_F \sqrt{\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2 + \frac{\Delta^2}{4}}, \quad (3.103)$$

で与えられ、今度は K 点 K' 点付近でパラボリックな分散関係が出現している。図 3.9 に $E^\lambda(\mathbf{k})$ を \mathbf{k} の関数としてプロットし、 K 点 K' 点近傍でパラボリックな分散関係が出現している様子を示した。

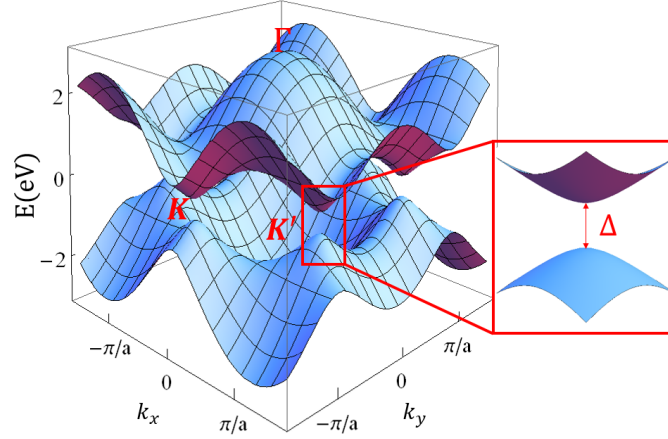


図 3.9: 空間反転対称性の破れた六方格子系のエネルギー分散関係。 $s = 0, t = -1\text{eV}, \Delta = 0.5\text{eV}$ とした。ユニットセル内の 2 つの原子のオンサイトポテンシャルの差だけエネルギーバンドギャップが生じている。ディラック点近傍では分散関係はパラボリック (放物線) になっている。

3.2.2 擬スピンと擬スピン偏極度

擬スピンについては、3.1.2 節で議論した方法と同様にして

$$\begin{aligned}
 C^v(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} C_A^v(\mathbf{k}) \\ C_B^v(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{(E^v(\mathbf{k}) - \Delta/2)^2 + w(\mathbf{k})^2 (sE^v(\mathbf{k}) - t)^2}} \begin{pmatrix} -(E^v(\mathbf{k}) - \Delta/2)e^{i\theta_A^v(\mathbf{k})} \\ w(\mathbf{k})(sE^v(\mathbf{k}) - t)e^{i\theta_B^v(\mathbf{k})} \end{pmatrix}, \\
 C^c(\mathbf{k}) &= \begin{pmatrix} C_A^c(\mathbf{k}) \\ C_B^c(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{(E^c(\mathbf{k}) + \Delta/2)^2 + w(\mathbf{k})^2 (sE^c(\mathbf{k}) - t)^2}} \begin{pmatrix} w(\mathbf{k})(sE^c(\mathbf{k}) - t)e^{i\theta_A^c(\mathbf{k})} \\ (E^c(\mathbf{k}) + \Delta/2)e^{i\theta_B^c(\mathbf{k})} \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{3.104}$$

と求まる。ここで擬スピンの位相は

$$\theta_B^v(\mathbf{k}) - \theta_A^v(\mathbf{k}) = \frac{1}{2i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}, \tag{3.105}$$

$$\theta_B^c(\mathbf{k}) - \theta_A^c(\mathbf{k}) = \pi + \frac{1}{2i} \log \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})}, \tag{3.106}$$

を満たす。3.1.2 節ではディラック点直上でハミルトニアンが零行列になり擬スピンの定義ができなかったが、今回はディラック点直上でハミルトニアンは零行列にならないためディラック点直上の擬スピンが定義できて

$$C^v(\mathbf{K}^\xi) = \begin{pmatrix} 0 \\ e^{i\theta_B^v(\mathbf{K}^\xi)} \end{pmatrix}, \tag{3.107}$$

$$C^c(\mathbf{K}^\xi) = \begin{pmatrix} e^{i\theta_A^c(\mathbf{K}^\xi)} \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{3.108}$$

である。これは、図 3.10 に示したように、エネルギーバンドギャップ Δ によらず、価電子帯の頂上ではオ

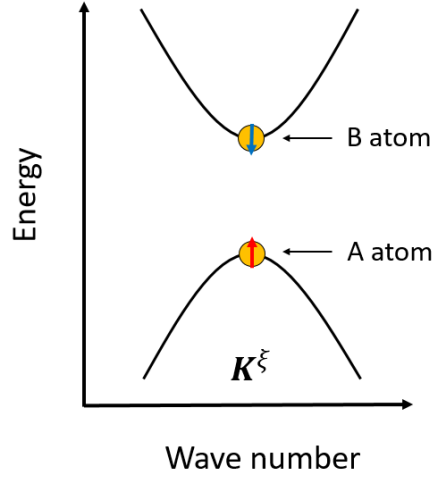


図 3.10: 空間反転対称性の破れた六方格子系の K 点 K' 点まわりのエネルギーバンド図。 K 点 K' 点付近の分散関係はパラボリックである。価電子帯の頂上はオンサイトエネルギーの低い A 原子が、伝導体の底はオンサイトエネルギーの高い B 原子が占有する。矢印は擬スピンの向きを表しており、価電子帯の頂上では真上を、伝導体の底では真下を向いている。すなわち励起の前後で電子はエネルギーの低い A サイトからエネルギーの高い B サイトに移動する。

ンサイトエネルギーの低い A 原子に、伝導帯の底ではオンサイトエネルギーの高い B 原子に電子が 100% 局在していることを意味する。擬スピンの議論をより定量的に行うために擬スピン偏極度 $\mu^\lambda(\mathbf{k})$ を \mathbf{k} の関数として次のように定義する。

$$\mu^\lambda(\mathbf{k}) = \frac{|C_A^\lambda(\mathbf{k})|^2 - |C_B^\lambda(\mathbf{k})|^2}{|C_A^\lambda(\mathbf{k})|^2 + |C_B^\lambda(\mathbf{k})|^2}. \quad (3.109)$$

定義から $-1 \leq \mu^\lambda(\mathbf{k}) \leq 1$ であり、 $\mu^\lambda(\mathbf{k}) = 1$ では λ バンドで波数が \mathbf{k} の電子は 100%A 原子に局在し、 $\mu^\lambda(\mathbf{k}) = -1$ では 100%B 原子に局在する。 $\mu^\lambda(\mathbf{k}) = 0$ では A 原子と B 原子に局在する確率が半々であり、このとき、擬スピン偏極が生じない。式 (3.104) を式 (3.109) に代入して、空間反転対称性の破れた六方格子系の擬スピン偏極度

$$\mu^v(\mathbf{k}) = \frac{-2tsw(\mathbf{k})^2 + \sqrt{\Delta^2 - \Delta^2 s^2 w(\mathbf{k})^2 + 4t^2 w(\mathbf{k})^2}}{\Delta^2 + 4t^2 w(\mathbf{k})^2} \Delta, \quad (3.110)$$

$$\mu^c(\mathbf{k}) = \frac{-2tsw(\mathbf{k})^2 + \sqrt{\Delta^2 - \Delta^2 s^2 w(\mathbf{k})^2 - 4t^2 w(\mathbf{k})^2}}{\Delta^2 + 4t^2 w(\mathbf{k})^2} \Delta, \quad (3.111)$$

を得る。各エネルギーバンドギャップ Δ で、エネルギーバンド図を $\mu^\lambda(\mathbf{k})$ の値で彩色したのが図 3.11(a) である。赤色は $\mu(\mathbf{k})$ が大きく A 原子に局在した電子によって占有されることを意味し、青色は $\mu^\lambda(\mathbf{k})$ が小さく B 原子に局在した電子によって占有されることを意味する。式 (3.110),(3.111) から分かるように、バンドギャップ $\Delta = 0$ のとき、すなわち 3.1 節のように系に空間反転対称性が課される場合には擬スピン偏極度はゼロである。なお $s \simeq 0$ であれば式変形から $\Delta \neq 0$ のとき

$$\mu^v(\mathbf{k}) > 0, \quad (3.112)$$

$$\mu^c(\mathbf{k}) < 0, \quad (3.113)$$

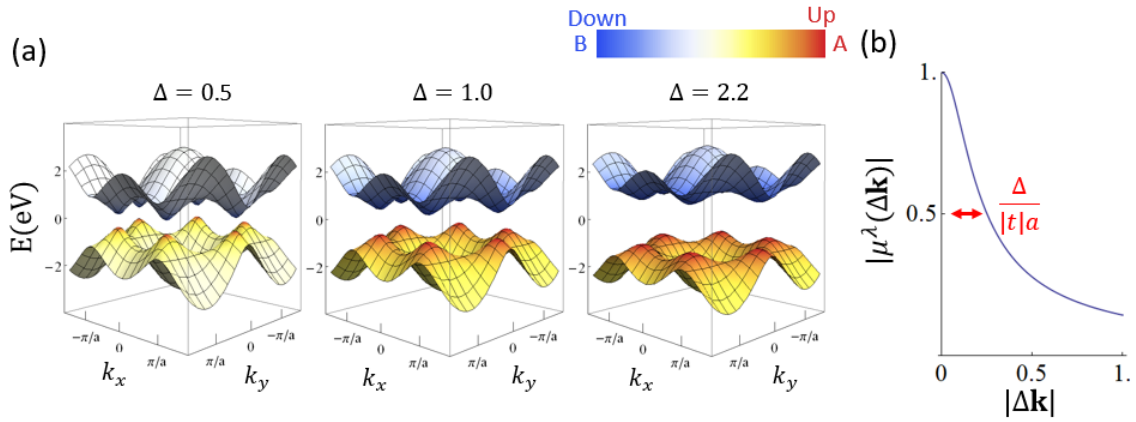


図 3.11: (a) 空間反転対称性が破れた六方格子系のエネルギーバンドを擬スピン偏極度 (すなわち擬スピンの向きの z 成分) で彩色したもの。赤色はエネルギーの低い A 原子に局在した電子によって占有されていることを表し、青色はエネルギーの高い B 原子に局在した電子によって占有されていることを表す。エネルギーバンドギャップを大きくすると彩色が濃くなる。ただし、 $s = 0, t = -1\text{eV}$ とした。(b) 擬スピン偏極度の絶対値をディラック点回りで展開したものを $|\Delta k|$ の関数としてプロットした。ただし、 $\Delta = 0.25\text{eV}, s = 0, t = -1\text{eV}$ とした。ディラック点直上では擬スピン偏極度は ± 1 であり、ディラック点から遠ざかるにつれて擬スピン偏極度の絶対値は小さくなる。

になる。すなわち、価電子帯では電子はエネルギーの低い A 原子に局在している確率が高く、伝導帯では電子はエネルギーの高い B 原子に局在している確率が高い。そのため価電子帯にいた電子が外部からエネルギーをもらい、伝導帯に励起することは、A 原子に局在していた電子が B 原子に移動するということに対応している。なお、 $s = 0$ であれば、擬スピン偏極度 (3.110),(3.111) はより簡単に書くことができ、

$$\mu^v(\mathbf{k}) = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + 4t^2w(\mathbf{k})^2}}, \quad (3.114)$$

$$\mu^c(\mathbf{k}) = \frac{-\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + 4t^2w(\mathbf{k})^2}}, \quad (3.115)$$

である。これをディラック点近傍で展開すれば、

$$\mu^v(\Delta\mathbf{k}) = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + 3t^2a^2|\Delta\mathbf{k}|^2}} \simeq 1 - \frac{3t^2a^2}{2\Delta^2}|\Delta\mathbf{k}|^2, \quad (3.116)$$

$$\mu^c(\Delta\mathbf{k}) = \frac{-\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + 3t^2a^2|\Delta\mathbf{k}|^2}} \simeq -1 + \frac{3t^2a^2}{2\Delta^2}|\Delta\mathbf{k}|^2, \quad (3.117)$$

を得る。すなわち擬スピン偏極度は K 点 K' 点から離れるにしたがって単調に絶対値が小さくなる。その様子を図 3.11(b) に示した。ただし、式変形に際しては関数 $w(\mathbf{k})$ をディラック点近傍で展開した表式

$$w(\Delta\mathbf{k})^2 = \frac{3}{4}a^2|\Delta\mathbf{k}|^2, \quad (3.118)$$

を用いた。ディラック点から離れるにしたがって擬スピン偏極度が小さくなっていく様子が分かる。簡単な計算から $\mu^\lambda(\Delta\mathbf{k})$ の半値幅 W は

$$W = \frac{\Delta}{a|t|}, \quad (3.119)$$

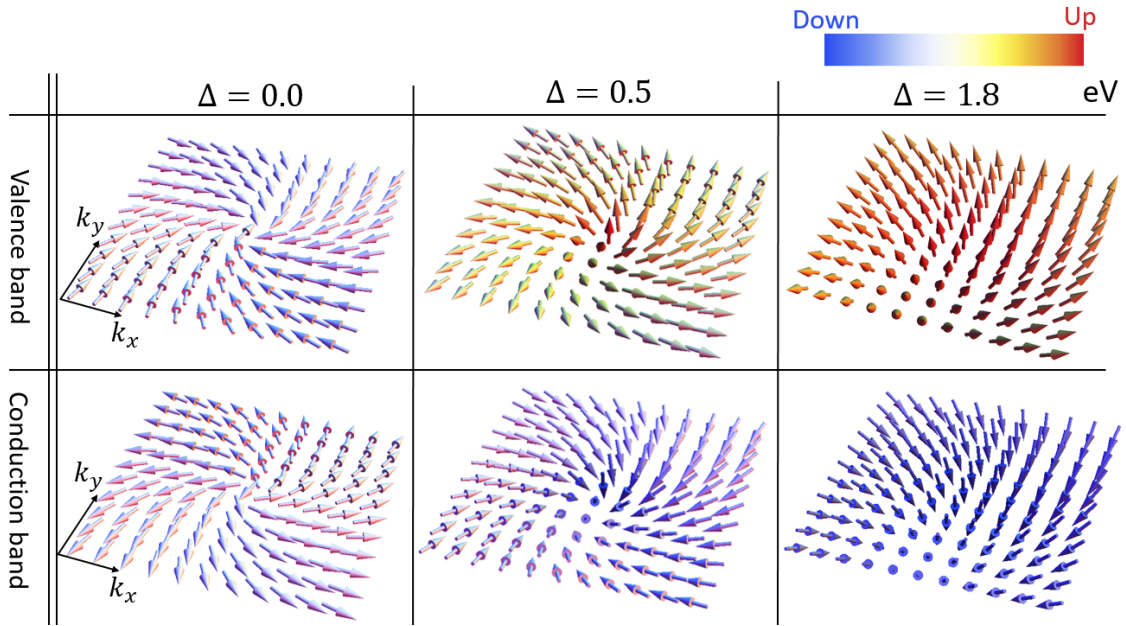


図 3.12: 伝導帯と価電子帯の K' 点近傍での擬スピンの向きを各エネルギーバンドギャップで 3D プロットした。 z 軸方向正を向いていれば赤、負を向いていれば青で彩色した。バンドギャップが大きいとディラック点から離れても擬スピンは z 方向正または負を向くが、バンドギャップが小さい場合は、ディラック点直上は真上または真下を向くものの、ディラック点から離れるにつれてスピンは急速に $k_x - k_y$ 平面に倒れていく。バンドギャップがゼロの場合はスピンの完全に倒れきっている。

と求まる。A 原子と B 原子間のオンサイトポテンシャルの差が大きければそれだけ W も大きくなるのが分かる。一方、 $\Delta > 0$ である限り

$$\mu^v(\mathbf{K}^\xi) = +1, \tag{3.120}$$

$$\mu^c(\mathbf{K}^\xi) = -1, \tag{3.121}$$

である。ここまで Δ が正として議論してきたが、もし Δ が負であれば、 μ^v と μ^c の大小関係が入れ替わることに注意したい。

3.2.3 擬スピンの向きと擬スピン偏極度の関係

3.2.3 節では擬スピンの向きを定義する。擬スピンの向きを調べるためには、 C^v と C^c の各々についてパウリ行列 $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ の期待値をとれば良い。その結果は擬スピンの位相の選び方に依存せず、次で与えられる。

$$\langle C^v | \sigma | C^v \rangle = \frac{1}{(E^v - \frac{\Delta}{2})^2 + w^2 (sE^v - t)^2} \begin{pmatrix} -2\text{Re}[f](sE^v - t)(E^v - \frac{\Delta}{2}) \\ +2\text{Im}[f](sE^v - t)(E^v - \frac{\Delta}{2}) \\ (E^v - \frac{\Delta}{2})^2 - w^2 (sE^v - t)^2 \end{pmatrix}, \quad (3.122)$$

$$\langle C^c | \sigma | C^c \rangle = \frac{1}{(E^c + \frac{\Delta}{2})^2 + w^2 (sE^c - t)^2} \begin{pmatrix} -2\text{Re}[f](sE^c - t)(E^c + \frac{\Delta}{2}) \\ +2\text{Im}[f](sE^c - t)(E^c + \frac{\Delta}{2}) \\ -(E^c + \frac{\Delta}{2})^2 + w^2 (sE^c - t)^2 \end{pmatrix}. \quad (3.123)$$

$\text{Re}[f]^2 + \text{Im}[f]^2 = w^2$ に注意すれば、式 (3.122), (3.123) は規格化されているベクトルであることが確かめられる。特にディラック点においては、

$$\langle C^v(K^\xi) | \sigma | C^v(K^\xi) \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ +1 \end{pmatrix}, \quad (3.124)$$

$$\langle C^c(K^\xi) | \sigma | C^c(K^\xi) \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (3.125)$$

であるから、擬スピンは価電子帯の頂上で z 軸正の方向、伝導帯の底で z 軸負の方向を向いていることが分かる。図 3.12 で各エネルギーバンドギャップ Δ で K' 点近傍の擬スピンの向きをプロットした。 z 軸正の方向は赤、 z 軸負の方向は青で彩色した。

実はこの擬スピンの向きの z 成分は、擬スピン偏極度と一致する。それは次のようにして確かめられる。ひとまず規格化された擬スピンを

$$C^\lambda = \frac{1}{\sqrt{|C_A|^2 + |C_B|^2}} \begin{pmatrix} |C_A| e^{i\theta_A} \\ |C_B| e^{i\theta_B} \end{pmatrix}, \quad (3.126)$$

とにおいて、 $\langle C^\lambda | \sigma_z | C^\lambda \rangle$ を計算すれば、

$$\langle C^\lambda | \sigma_z | C^\lambda \rangle = \frac{|C_A|^2 - |C_B|^2}{|C_A|^2 + |C_B|^2} = \mu^\lambda, \quad (3.127)$$

を得る。3.1.2 節で議論したように、 $\Delta = 0$ の時、擬スピン偏極は起きないから、擬スピンは z 方向を向いておれず、 k_x - k_y 平面内にある。一方で、 Δ を大きくすると擬スピン偏極が次第に大きくなり、擬スピンは z 方向をむくようになる。なお $\Delta \neq 0$ である限り $\mu^\lambda(K^\xi) = \pm 1$ より、擬スピンはディラック点直上で常に真上、もしくは真下を向いている。

3.2.4 ダイポールベクトルとバレー偏極

ここでは空間反転対称性の破れた六方格子系のダイポールベクトルを計算することによって光吸収を議論し、バレー偏極が生じていることを見る。図 3.13 に空間反転対称性の破れた六方格子系に垂直に円偏光

図 3.13: img/laofhbn.png

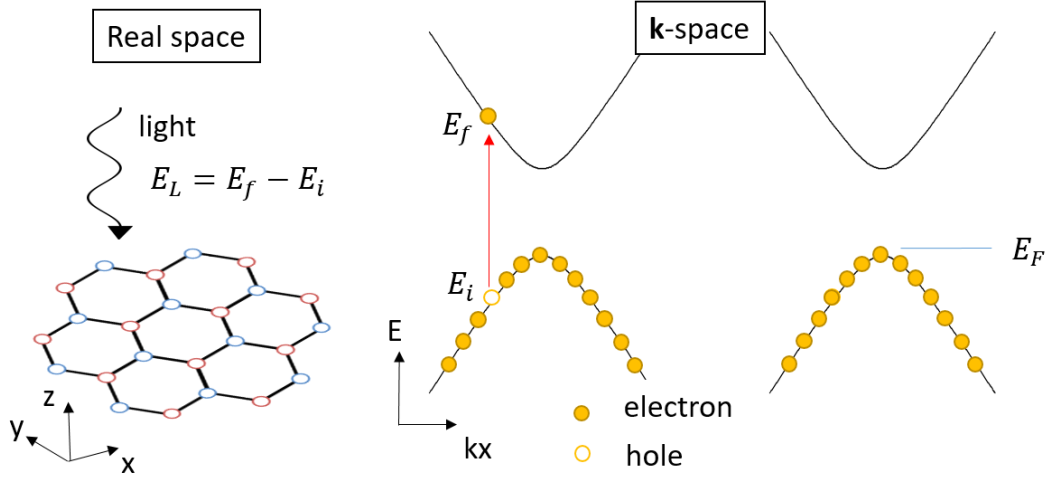


図 3.13: 空間反転対称性の破れた六方格子系における光吸収の様子。

を照射し、電子が価電子帯から伝導帯に励起する模式図を示した。 $s \neq 0$ の場合を考えると、本質的でない部分で式が長くなり、かえって議論の見通しが悪くなるので、ここでは、 $s = 0$ として計算する。以下、式を簡単にするために $E(\mathbf{k}) = E^c(\mathbf{k}) = -E^v(\mathbf{k})$ と定義しておく。この系のダイポールベクトルは

$$\begin{aligned}
 D(\mathbf{k}) &= \frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{a} \left\{ C_A^c(\mathbf{k})^* C_B^v(\mathbf{k}) \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j - C_B^c(\mathbf{k})^* C_A^v(\mathbf{k}) \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right\} \\
 &= -\frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}}}{a} \frac{e^{i(\theta_A^v(\mathbf{k}) - \theta_B^c(\mathbf{k}))}}{(E(\mathbf{k}) + \frac{\Delta}{2})^2 + t^2 w(\mathbf{k})^2} \left\{ t^2 w(\mathbf{k})^2 \frac{f(\mathbf{k})^*}{f(\mathbf{k})} \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j + \left(E(\mathbf{k}) + \frac{\Delta}{2} \right)^2 \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right\} \\
 &= -\frac{1}{a} \frac{\sqrt{3}m_{\text{opt}} e^{i(\theta_A^v(\mathbf{k}) - \theta_B^c(\mathbf{k}))}}{(E(\mathbf{k}) + \frac{\Delta}{2})^2 + t^2 w(\mathbf{k})^2} \left\{ t^2 (f(\mathbf{k})^*)^2 \sum_{j=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j + \left(E(\mathbf{k}) + \frac{\Delta}{2} \right)^2 \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j \right\},
 \end{aligned} \tag{3.128}$$

である。系に空間反転対称性がある場合 (式 (3.73)) とは異なり、Re で中括弧の中身をくくることはできず、擬スピンの位相をどのように選んでもダイポールベクトルが一般の波数 k で実部と虚部が平行になることはない。図 3.14 で、各エネルギーバンドギャップ Δ でのダイポールベクトル (3.128) を k の関数としてプロットした。但し、擬スピンの位相は $\theta_A^v(\mathbf{k}) = \theta_B^c(\mathbf{k}) = 0$ とした。

Γ 点においては式 (3.78) と同様に

$$\sum_{j=1}^3 e^{i\Gamma \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j = \sum_{j=1}^3 e^{-i\Gamma \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_3 = \mathbf{0}, \tag{3.129}$$

より $D(\Gamma) = 0$ である。そのため Γ 点では光吸収は起きない。

次に K 点 K' 点でのバレー偏極に注目しよう。 $f(K^\xi) = 0$ や $E(K^\xi) = \Delta/2$ や

$$\sum_{j=1}^3 e^{-iK^\xi \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{R}_j = \frac{\sqrt{3}}{2} a \begin{pmatrix} 1 \\ -i\xi \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{3.130}$$

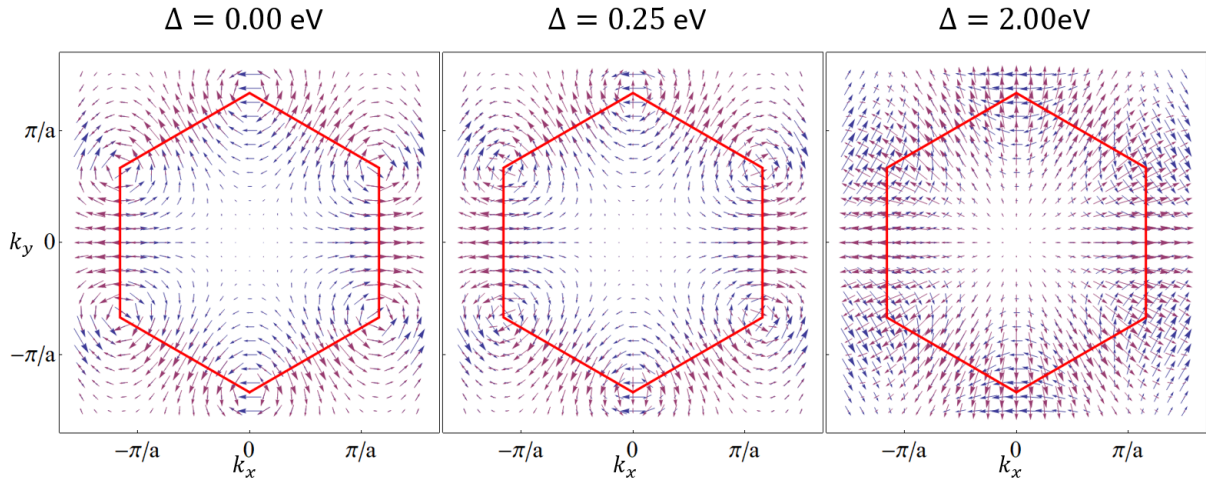


図 3.14: 六方格子系のダイポールベクトル。位相を $\theta_A^v(\mathbf{k}) = \theta_B^c(\mathbf{k}) = 0$ とした。ただし、 $s = 0, t = -1\text{eV}$ である。青い矢印はダイポールベクトルの実部を、紫の矢印は虚部を表す。赤い正六角形の内側が第 1 ブリルアンゾーンである。エネルギーバンドギャップがゼロの時は 3.1.3 節で議論したように、いたる波数 k でダイポールベクトルの実部と虚部が平行であり、これは左右回り円偏光の照射に対して遷移行列要素の絶対値の 2 乗が同じ値をもつことを意味している。一方でエネルギーバンドギャップがゼロでない空間反転対称性の破れた六方格子系においては、ディラック点直上でダイポールベクトルの実部と虚部が垂直に交わっている。これがバレー偏極の起源である。また、 M 点においては実部と虚部が平行になり、 Γ 点においてはダイポールベクトルは 0 である。

を用いれば

$$D(\mathbf{K}^\xi) = -\frac{3}{2}m_{\text{opt}}e^{i(\theta_A^v(\mathbf{K}^\xi) - \theta_B^c(\mathbf{K}^\xi))} \begin{pmatrix} 1 \\ -i\xi \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.131)$$

を得る。すなわち、 $\Delta \neq 0$ であればどのように位相を選んだとしてもダイポールベクトルは K 点 K' 点直上で実部と虚部が直交している。つまり以下の式が成り立つ。

$$\text{Re}[D(\mathbf{K}^\xi)] \cdot \text{Im}[D(\mathbf{K}^\xi)] = 0. \quad (3.132)$$

実はこれがバレー偏極の起源となっている。なぜならば、左右円偏光を入射した時の遷移行列要素につい

では、

$$\begin{aligned}
|M_\sigma(\mathbf{K}^\xi)|^2 &\propto |\mathbf{J}_\sigma \cdot \mathbf{D}(\mathbf{K}^\xi)|^2 \\
&= \left| -\frac{3}{2\sqrt{2}} m_{\text{opt}} e^{i(\theta_A^v(\mathbf{K}^\xi) - \theta_B^c(\mathbf{K}^\xi))} (1, -i\sigma, 0) \begin{pmatrix} 1 \\ -i\xi \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \\
&= \left| -\frac{3}{2\sqrt{2}} m_{\text{opt}} e^{i(\theta_A^v(\mathbf{K}^\xi) - \theta_B^c(\mathbf{K}^\xi))} (1 - \sigma\xi) \right|^2 \\
&= \frac{9m_{\text{opt}}^2}{8} (1 - \sigma\xi)^2 \\
&= \begin{cases} 0 & (\sigma\xi = +1) \\ \frac{9m_{\text{opt}}^2}{2} & (\sigma\xi = -1), \end{cases} \tag{3.133}
\end{aligned}$$

であるから、左回り円偏光 ($\sigma = +1$) を照射したときは K 点 ($\xi = -1$) で光学遷移が生じるが、 K' 点 ($\xi = +1$) では光学遷移は生じない。一方で右回り円偏光 ($\sigma = -1$) を照射したときは K 点 ($\xi = -1$) で光学遷移は生じないが、 K' 点 ($\xi = +1$) で光学遷移が生じる。まさに入射する光の偏光状態に応じてどちらのバレーの電子が励起しやすいのか、ということに偏りがあるので、バレー偏極は生じている。

また K 点 K' 点での遷移行列要素の絶対値の 2 乗 (3.133) にエネルギーバンドギャップ Δ が含まれていないことに注意する。これは K 点 K' 点直上での擬スピン (3.124), (3.125) に Δ が含まれていないためである。

K 点 K' 点以外の点での遷移行列要素についても、式を簡単にするために

$$X(\mathbf{k}) = \frac{\Delta}{2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + t^2 w(\mathbf{k})^2}, \tag{3.134}$$

を定義すれば、地道に計算することで、

$$\begin{aligned}
|M_\sigma(\mathbf{k})|^2 &\propto |\mathbf{J}_\sigma \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k})| \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{m_{\text{opt}}}{X(\mathbf{k})^2 + t^2 w(\mathbf{k})^2} \right)^2 \left[t^4 w(\mathbf{k})^4 \left\{ \frac{9}{2} - \frac{w(\mathbf{k})^2}{2} + \sqrt{3}\sigma \left(2 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \sin \frac{k_y a}{2} - \sin k_y a \right) \right\} \right. \\
&\quad + X(\mathbf{k})^4 \left\{ \frac{9}{2} - \frac{w(\mathbf{k})^2}{2} - \sqrt{3}\sigma \left(2 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \sin \frac{k_y a}{2} - \sin k_y a \right) \right\} \\
&\quad \left. + 2X(\mathbf{k})^2 t^2 \left\{ w(\mathbf{k})^2 + 2 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{3k_y a}{2} + 2 \cos 2k_y a + \cos \sqrt{3}k_x a (1 + 4 \cos k_y a) \right\} \right]. \tag{3.135}
\end{aligned}$$

を得る。この式は 3 重回転対称であり、さらに地道に計算することによって

$$|M_\sigma(\mathbf{k})|^2 = |M_{-\sigma}(-\mathbf{k})|^2, \tag{3.136}$$

を示すことができる。図 3.15 は、六方格子系に右回り円偏光ならびに左回り円偏光を照射した時の遷移行列要素の絶対値の 2 乗 (3.135) を各エネルギーバンドギャップ Δ で k の関数としてプロットしたものである。系が空間反転対称性をもつ $\Delta = 0$ ではバレー偏極は生じず、系が空間反転対称性を持たない $\Delta \neq 0$ においては入射する光の偏光状態に応じて励起が起こりやすいバレーが異なるのだからバレー偏極が生じて

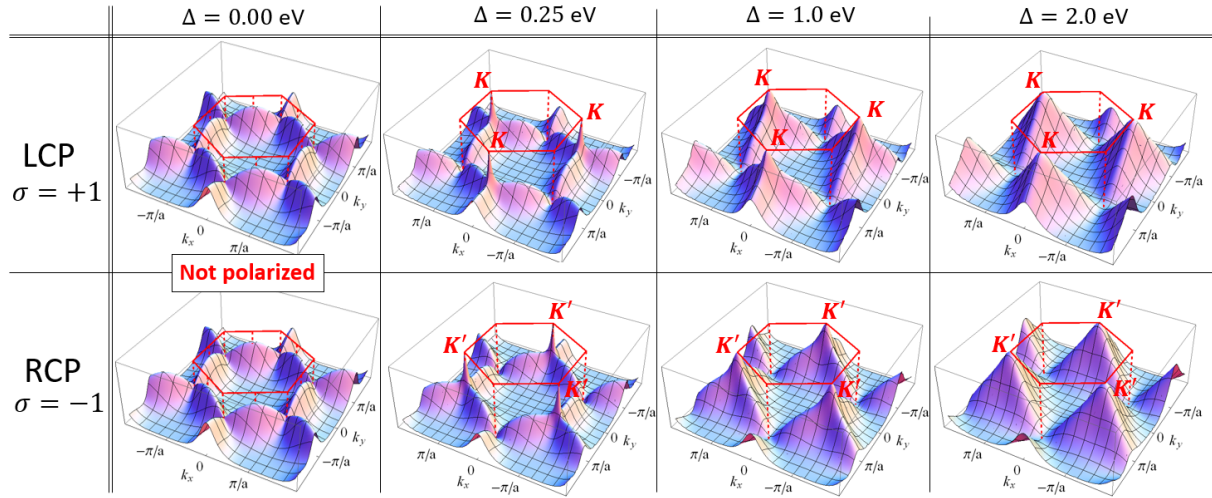


図 3.15: 六方格子系に左回り円偏光 (LCP) と右回り円偏光 (RCP) を照射した時の遷移行列要素の絶対値の 2 乗 $|M_\sigma(\mathbf{k})|^2$ のプロット。エネルギーバンドギャップが 0 でない場合、左回り円偏光を照射すると K バレーの電子が、右回り円偏光を照射すると K' バレーの電子が励起しやすいことがわかる。エネルギーバンドギャップが大きい場合は、遷移行列要素の絶対値の 2 乗のピークはなだらかであるが、エネルギーバンドギャップが小さい場合は、ピークが鋭くなる。このとき、ピークの値はエネルギーバンドギャップの大きさによらず $9m_{\text{opt}}^2/2$ である。ただし、エネルギーバンドギャップが 0 になるとき、バレー偏極は生じず、このピークは埋没して見えなくなる。エネルギーバンドギャップが有限か 0 かで不連続な変化がある。

いることが分かる。また、図から式 (3.136) が満たされていることが了解できる。なお、 $\Delta \neq 0$ においては、式 (3.133) にあるように $|M_\sigma(\mathbf{k})|^2$ のピークは K 点もしくは K' 点で $9m_{\text{opt}}^2/2$ である。遷移行列要素が求まったところで、遷移確率を求めてみよう。入射する光のエネルギーを E_L とすると、フェルミの黄金律 (2.15) より、 $E^c(\mathbf{k}) - E^v(\mathbf{k}) = E_L$ が満たされる等エネルギー差線上の電子が励起に最も大きく寄与する。図 1.1 中の赤線がこの等エネルギー差線である。 $E_L < E^c(M) - E^v(M)$ が満たされているとき、この等エネルギー差線は K 点と K' 点を中心とした閉じた曲線になる。それぞれの曲線の上で生じる励起の強度を $I_\sigma[K], I_\sigma[K']$ と定義する。すなわち

$$I_\sigma[K] = \int_K |M_\sigma(\mathbf{k})|^2 \delta(E^c(\mathbf{k}) - E^v(\mathbf{k}) - E_L) d\mathbf{k}, \quad (3.137)$$

$$I_\sigma[K'] = \int_{K'} |M_\sigma(\mathbf{k})|^2 \delta(E^c(\mathbf{k}) - E^v(\mathbf{k}) - E_L) d\mathbf{k}, \quad (3.138)$$

と定義する。この積分は K 点 K' 点まわりの等エネルギー差線上での線積分である。バレー偏極がどの程度生じているのかを表す指標として、バレー偏極度 $\rho_\sigma(E_L, \Delta)$ を入射する光のエネルギー E_L とエネルギーバンドギャップ Δ の関数として定義する。

$$\rho_\sigma(E_L, \Delta) = \frac{I_\sigma[K] - I_\sigma[K']}{I_\sigma[K] + I_\sigma[K']}. \quad (3.139)$$

定義から $-1 \leq \rho_\sigma(E_L, \Delta) \leq 1$ である。 $\rho_\sigma(E_L, \Delta) = -1$ であれば励起は必ず K' バレーで生じ、 $\rho_\sigma(E_L, \Delta) = +1$ であれば励起は必ず K バレーで生じることを意味する。バレー偏極度が ± 1 のときに、完全にバレー偏

極している。 $\rho_\sigma(E_L, \Delta) = 0$ であれば K' バレーで励起が生じる強度と K バレーで励起が生じる強度が等しいのでバレー偏極は生じていない。空間反転対称性をもった六方格子系 ($\Delta = 0$) でバレー偏極は起きないので、

$$\rho_\sigma(E_L, 0) = 0, \quad (3.140)$$

である。さらに、式 (3.133) にあるようにディラック点直上では左回り円偏光が入射すれば必ず K 点で、右回り円偏光が入射すれば必ず K' 点で励起が起こるので、

$$\rho_\sigma(\Delta, \Delta) = \sigma, \quad (3.141)$$

であり、完全にバレー偏極する。また、式 (3.136) に記した遷移行列要素の対称性から、

$$\rho_\sigma(E_L, \Delta) = -\rho_{-\sigma}(E_L, \Delta), \quad (3.142)$$

が言える。数値計算の結果として、図 3.16(a) では入射する円偏光のエネルギーを 1.0eV に固定した場合のバレー偏極度のエネルギーバンドギャップ Δ 依存性をプロットした。エネルギーバンドギャップ Δ が大きくなるにつれてバレー偏極度の絶対値の大きさは 1 に近づいていくことが分かる。図 3.16(b) ではエネルギーバンドギャップ Δ を 0.25eV に固定した場合のバレー偏極度の入射する円偏光のエネルギー依存性をプロットした。入射する光のエネルギーが大きくなるにつれて、光学遷移は K 点 K' 点から離れた場所で生じるようになり、バレー偏極度の絶対値は小さくなっていくことが分かる。これら数値計算の結果からも、式 (3.140),(3.141),(3.142) が確かめられる。

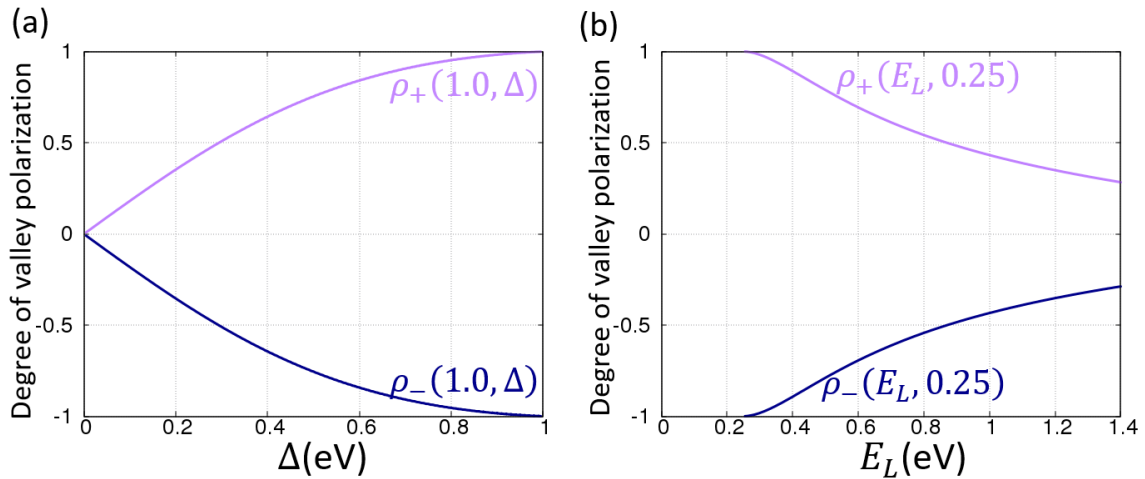


図 3.16: $s = 0, t = -1\text{eV}$ とした数値計算の結果の様子。(a) 入射する円偏光のエネルギーを 1.0eV に固定した場合のバレー偏極度のエネルギーバンドギャップ Δ 依存性。バンドギャップ Δ がゼロの時は系の空間反転対称性が保持され、バレー偏極は生じない。一方でバンドギャップ Δ が入射する円偏光のエネルギーと同じ値を持つ場合はバレー偏極度は ± 1 になる。(b) バンドギャップ Δ を 0.25eV に固定した場合のバレー偏極度の入射する円偏光のエネルギー依存性。入射する光のエネルギー E_L がバンドギャップ Δ に満たない場合は光吸収が起きず、バレー偏極度は定義できない。一方で $E_L > E^c(M) - E^v(M)$ では等エネルギー差線が K 点 K' 点回りで閉じず、バレー偏極度を定義できない。

第4章 スピン軌道相互作用とバレー偏極, 擬スピン偏極

3章ではバレー偏極度 $\rho_\sigma(E_L, \Delta)$ のエネルギーバンドギャップ Δ 依存性を議論した。しかし、h-BN などの系では自由にエネルギーバンドギャップを変化させることはできない。そこで、外部電場によってエネルギーギャップを変調できるシリセン (Silicene)、ゲルマネン (Germanene)、スタネン (Stanene) などの物質を考える。これらの系は平面でない構造すなわち、面外方向に変形した六方格子をもち、原子層に垂直に電場を与えることでユニットセル内の2つの原子のオンサイトエネルギーの差を制御することができる。こうした構造を有する六方格子系をバックル構造をもつ六方格子系と呼ぶ。ただし、これらの物質は炭素原子に比べて重い原子からなるために、スピン軌道相互作用が無視できない。この章ではスピン軌道相互作用がバレー偏極や擬スピン偏極にどういった影響を与えるかを議論する。

4.1 シリセンのハミルトニアンとエネルギー分散関係

ケイ素原子を六方格子上に並べた原子層物質をシリセンと呼ぶ。シリセンはバックル構造を有する。このバックルの大きさを図 (4.1) に示すようにバックル定数 $d \simeq 0.46 \text{ \AA}$ として表す。原子層に垂直に一樣電場 E_z を印加するとユニットセル内の2つの原子間に edE_z だけオンサイトエネルギーの差が生じる。こうして外部電場によってオンサイトエネルギーの差を自由に変えることができる。外部電場がないとき、シリセンは空間反転対称性を持っているが、電場を印加することによってシリセンの空間反転対称性は破れる。電場によって空間反転対称性を破ることができるので3章のバレー偏極ならびに擬スピン偏極の議論を行う具体的な物質としてシリセンは適している。

ケイ素原子は炭素原子よりも重い原子であるため、シリセンを議論するにあたってはスピン軌道相互作用を考える必要がある。シリセンの電子配置 $[\text{Ne}]3s^23p^2$ のうち物性に深く関わる $3p_z$ 軌道のみ注目して議論を行う。ユニットセル内の電子の自由度はスピン自由度を含めると $\{A \uparrow, B \uparrow, A \downarrow, B \downarrow\}$ の4通りであるからハミルトニアン行列は4次元の行列である。以下、このハミルトニアン行列を求める。原子内のスピン軌道相互作用は $3p_z$ 軌道を考えている場合は考慮する必要はない。それは具体的に書き下せば分かることだが、球面調和関数の直交性とスピンの直交性から

$$\langle p_z^{A\uparrow} | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | p_z^{A\downarrow} \rangle = \frac{1}{2} \langle p_z^{A\uparrow} | L_+ S_- + L_- S_+ | p_z^{A\downarrow} \rangle + \langle p_z^{A\uparrow} | L_z S_z | p_z^{A\downarrow} \rangle = 0 \quad (4.1)$$

といった具合に原子内のスピン軌道相互作用の全行列要素が0になるからである。シリセンを考えるにあたって考慮する必要があるのは原子間のスピン軌道相互作用である。

なお、この章の議論は、ゲルマニウムやスズを六方格子上に並べたゲルマネンやスタネンでも成立する。これらの物質の共通点は、

- (1) 炭素よりも重い原子からなるためスピン軌道相互作用が無視できない。
- (2) バックル構造によってハミルトニアンにラシュバ項と呼ばれるスピン軌道相互作用の鉛直方向成分が出現する。
- (3) バックル構造があるため外部電場により空間反転対称性を破ることができ、エネルギーバンドが変化する。

などがある。

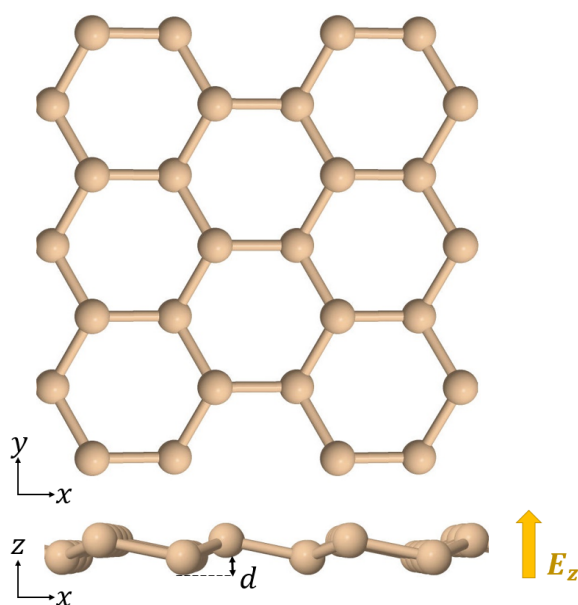


図 4.1: バックル構造を有する六方格子系の原子層に垂直に外部電場 E_z を印加すると、ユニットセル内の 2 つの原子位置の z 成分が異なるために垂直電場によってオンサイトポテンシャルの差 $eE_z d$ を作り出すことができる。

4.1.1 原子間のスピン軌道相互作用

第 2 近接の原子に電子が飛び移ることを考えるとき、電子は図 4.2 に示したように、とびうつりの過程でまたぐ原子核のクーロンポテンシャル $\Phi(r)$ から力 F を受ける^[18]。実はこの力がスピン軌道相互作用であ

る。それは、とびうつり中の電子の運動量を p をとして、次のようにして確かめられる。

$$\begin{aligned} H_{SO} \propto \frac{1}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} &= \frac{1}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} \\ &= (\nabla\Phi(r) \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} \\ &= (-\mathbf{F} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} \\ &= (-\mathbf{F}_{\parallel} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} + (-\mathbf{F}_{\perp} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\equiv H_{SO}^{\parallel} + H_{SO}^{\perp} \quad (4.3)$$

ここで力 F を原子層に水平な成分 F_{\parallel} と垂直な成分 F_{\perp} にわけた。どちらもスピン軌道相互作用なのだが、特に最後の行の 1 項目をスピン軌道相互作用項、2 項目をラシュバ項と呼ぶ。バククル構造をもたないグラフィエンの場合 $F_{\perp} = 0$ なので、ラシュバ項は出現しない。

まずはスピン軌道相互作用項 H_{SO}^{\parallel} について考える。第 2 近接へのとびうつりを考えているのだから、 p は z 成分を持たず、 F_{\parallel} は定義から z 成分をもたない。そのため、 $F_{\parallel} \cdot p$ は z 成分のみをもつ。故に $S = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ と内積をとればスピン軌道相互作用項は

$$H_{SO}^{\parallel} = (-\mathbf{F}_{\parallel} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} = i \frac{\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} v_{ij} \sigma_z \quad (4.4)$$

と書ける。ここで v_{ij} は経路によって $+1$ もしくは -1 をとる整数である。 λ_{SO} はスピン軌道相互作用定数と呼ばれ、シリセンの場合は 3.9meV である。ゲルマネンやスタネンの場合は表 4.1 にまとめた。 i, j は原子を表すインデックスで、経路が逆になれば運動量が逆になるので全体の符号は負になるべきで、それゆえ $v_{ij} = -v_{ji}$ が言える。また、パウリ行列 σ_z は

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

であるから、スピン軌道相互作用項は同スピン間の行列要素のみを持ち、スピンの反転すると行列要素の正負も反転することが分かる。

つぎにラシュバ項 H_{SO}^{\perp} について考える。第 2 隣接へのとびうつり方向 (図 4.2 の青い矢印) の単位ベクトルを $\hat{d}_{ij} = -\hat{d}_{ji} = (d_x, d_y, 0)$ で定義しておけば、ベクトル解析の公式と F_{\perp} が z 成分のみをもつことを用いて

$$\begin{aligned} H_{SO}^{\perp} &= (-\mathbf{F}_{\perp} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} \\ &= i\gamma (\mathbf{S} \times \hat{d}_{ij}) \cdot \mathbf{F}_{\perp} \\ &= -i \frac{2}{3} \lambda_R \mu_{ij} (\mathbf{S} \times \hat{d}_{ij})^z \\ &= -i \frac{2}{3} \lambda_R \mu_{ij} (\sigma_x d_y - \sigma_y d_x) \end{aligned} \quad (4.6)$$

とかける。ここで μ_{ij} は A サイト間のとびうつりで $+1$, B サイト間で -1 をとる。 λ_R はラシュバ定数でシリセンの場合は 0.7meV である。また式 (4.6) の括弧の中は

$$\sigma_x d_y - \sigma_y d_x = \begin{pmatrix} 0 & d_y + i d_x \\ d_y - i d_x & 0 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

であるから、ラシュバ項は異なるスピン間の非対角項の行列要素のみを持つことがわかる。

以上からシリセンに垂直に電場を与えた系のハミルトニアンは以下のように与えられる^[18,19]。

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{\langle i,j \rangle \alpha} c_{i,\alpha}^\dagger c_{j,\alpha} + i \frac{\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \alpha\beta} v_{ij} c_{i,\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^z c_{j,\beta} \\
 & - i \frac{2}{3} \lambda_R \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \alpha\beta} \mu_{ij} c_{i,\alpha}^\dagger (\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{d}}_{ij})_{\alpha\beta}^z c_{j,\beta} + \frac{d}{2} \sum_{i\alpha} \zeta_i E_z c_{i,\alpha}^\dagger c_{i,\alpha}
 \end{aligned} \quad (4.8)$$

ここで $c_{i,\alpha}^\dagger$ は i 原子に局在したスピン α の電子を生成する演算子である。 ζ は A サイトで +1, B サイトで -1 をとる。

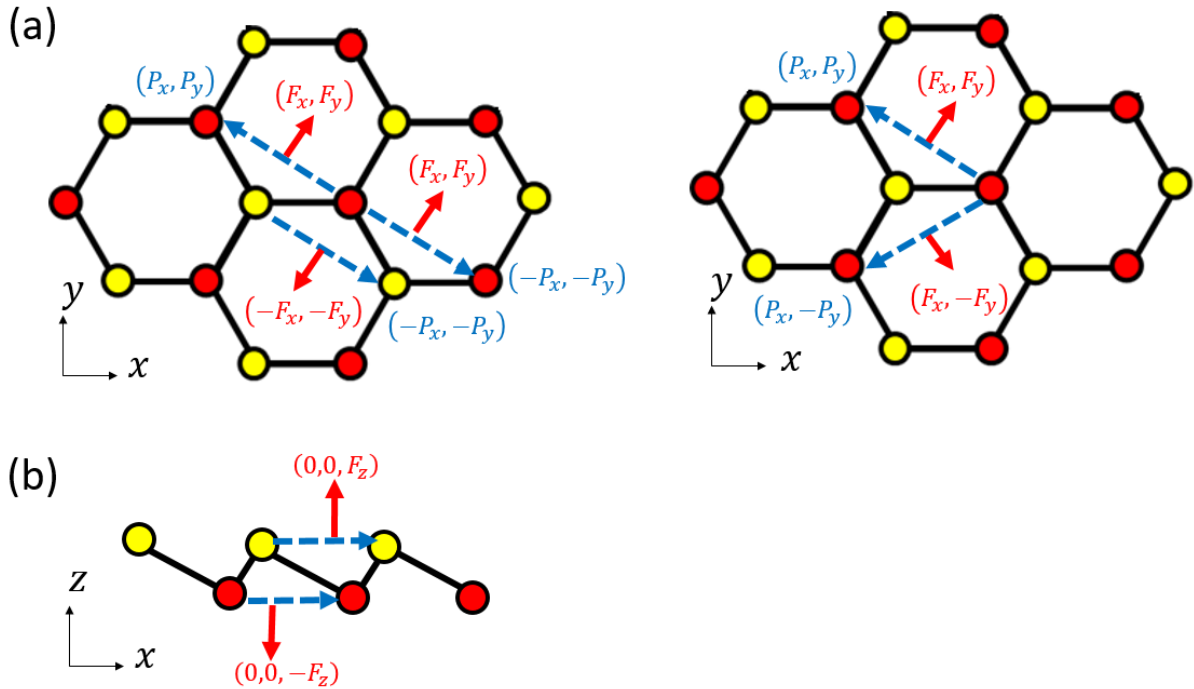


図 4.2: 第 2 隣接へのとびうつりの過程で電子の感じる力を図示したもの。青い矢印が電子のホッピング方向で、赤い矢印がとびうつり中の電子の感じるクーロン相互作用である。(a) スピン軌道相互作用項は、サブ格子に水平な力 $F_{\parallel} = (F_x, F_y, 0)$ に由来する。とびうつりの経路によって電子の感じる力の向きが異なることが分かる。(b) ラシュバ項は、サブ格子に垂直な力 $F_{\perp} = (0, 0, F_z)$ に由来する。A サイト間のとびうつりなのか、B サイト間のとびうつりなのかで、感じる力の向きが逆になることが分かる。

4.1.2 フーリエ変換による波数表示

上で議論したシリセンのハミルトニアンをフーリエ変換することでシリセンのエネルギー分散関係を得る。まずはスピン軌道相互作用項 H_{SO}^{\parallel} をフーリエ変換する。 $\alpha \neq \beta$ でこの項は 0 になるから、 $\alpha = \beta$ の場

Material	$a(\text{\AA})$	$\lambda_{SO}(\text{meV})$	$\lambda_{SO}^{2\text{nd}}(\text{meV})$	$\lambda_R(\text{meV})$	Gap(meV)
Graphene	2.46	0	1.3×10^{-3}	0	2.6×10^{-3}
Silicene	3.86	3.9	7.3×10^{-2}	0.7	7.9
Germanene	4.02	43	3.3	10.7	93
Stanene	4.70	29.9	34.5	9.5	129

表 4.1: 各物質の格子定数、スピン軌道相互作用定数、ラシュバ定数、エネルギーバンドギャップ [18]

合だけを考えればよい。 d_{ij} を第 2 隣接へのとびうつりの経路として定義すれば

$$\begin{aligned}
H_{SOC}^{A\uparrow A\uparrow} &= i \frac{\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} \sum_1^6 v_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{ij}} \\
&= i \frac{\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} \left\{ -e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)} \right\} \\
&= \frac{2\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} \left\{ \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) - \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \sin(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)) \right\} \\
&\equiv \varepsilon_{SO}(\mathbf{k})
\end{aligned} \tag{4.9}$$

B 原子間のとびうつりでは、受ける力が逆向きで符号が逆になることや、スピンの逆向きだと符号が逆になることから、

$$H_{SOC}^{A\downarrow A\downarrow} = -H_{SOC}^{A\uparrow A\uparrow} \tag{4.10}$$

$$H_{SOC}^{B\uparrow B\uparrow} = -H_{SOC}^{A\uparrow A\uparrow} \tag{4.11}$$

$$H_{SOC}^{B\downarrow B\downarrow} = H_{SOC}^{A\uparrow A\uparrow} \tag{4.12}$$

である。故に、基底を $\{A\uparrow, B\uparrow, A\downarrow, B\downarrow\}$ と選べば

$$H_{SO}^{\parallel} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \tag{4.13}$$

である。なお、 $\varepsilon_{SO}(\mathbf{k})$ の K^ξ, Γ, M 点での値は

$$\varepsilon_{SO}(K^\xi) = -\xi \lambda_{SO} \tag{4.14}$$

$$\varepsilon_{SO}(\Gamma) = 0 \tag{4.15}$$

$$\varepsilon_{SO}(M) = 0 \tag{4.16}$$

である。 K^ξ 近傍で $\varepsilon_{SO}(\mathbf{k})$ を k_x, k_y の 2 次まで展開すると、

$$\varepsilon_{SO}(\Delta\mathbf{k}) = -\xi \lambda_{SO} \left(1 - \frac{a^2}{4} (\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2) \right) \tag{4.17}$$

である。

次にラシュバ項 H_{SO}^\perp をフーリエ変換する。今度はスピンの組み合わせが異なる $\alpha \neq \beta$ の行列要素のみに注目すればよい。

$$\begin{aligned}
H_R^{A\uparrow A\downarrow} &= -i\frac{2}{3}\lambda_R \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{d}}_{ij})_{\uparrow\downarrow} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_{ij}} \\
&= -i\frac{2}{3}\lambda_R \left\{ -e^{-i\frac{\pi}{3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\frac{\pi}{3}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\frac{\pi}{3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} - e^{-i\frac{\pi}{3}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\frac{\pi}{3}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} - e^{-i\frac{\pi}{3}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} \right\} \\
&= \frac{4\lambda_R}{3} \left\{ -e^{-\frac{\pi}{3}} \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2) + e^{\frac{\pi}{3}} \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1) + \sin(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)) \right\} \\
&\equiv \varepsilon_R(\mathbf{k})
\end{aligned} \tag{4.18}$$

B 原子間のとびうつりでは受ける力が逆になり、 μ_{ij} の符号が逆になる。また式 (4.7) から分かるように、スピンを入れ替えると複素共役をとることになるから、結局、

$$H_{SO}^\perp = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_R(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_R(\mathbf{k}) \\ \varepsilon_R(\mathbf{k})^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_R(\mathbf{k})^* & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.19}$$

を得る。なお、 $\varepsilon_R(\mathbf{k})$ の K^ξ, Γ, M 点での値は

$$\varepsilon_R(\mathbf{K}^\xi) = 0 \tag{4.20}$$

$$\varepsilon_R(\mathbf{M}) = 0 \tag{4.21}$$

$$\varepsilon_R(\Gamma) = 0 \tag{4.22}$$

である。特に K^ξ 近傍で $\varepsilon_R(\mathbf{k})$ を k_x, k_y の 2 次まで展開すると、

$$\varepsilon_R(\Delta\mathbf{k}) = \lambda_R \left\{ a(-\Delta k_y + i\Delta k_x) + \frac{\sqrt{3}}{2}\xi a^2 \Delta k_x \Delta k_y - \frac{\sqrt{3}}{4}\xi a^2 (\Delta k_x^2 - \Delta k_y^2) \right\} \tag{4.23}$$

である。

以上をまとめて、シリセンのハミルトニアン行列は基底を $\{A\uparrow, B\uparrow, A\downarrow, B\downarrow\}$ とすれば、

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) + V & tf(\mathbf{k}) & \varepsilon_R(\mathbf{k}) & 0 \\ tf(\mathbf{k})^* & -\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) - V & 0 & -\varepsilon_R(\mathbf{k}) \\ \varepsilon_R(\mathbf{k})^* & 0 & -\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) + V & tf(\mathbf{k}) \\ 0 & -\varepsilon_R(\mathbf{k})^* & tf(\mathbf{k})^* & \varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) - V \end{pmatrix} \tag{4.24}$$

である^[20]。 V は電場によって与えられるユニットセル内の 2 つ原子間のオンサイトポテンシャルの差である。ラシュバ項は他の項に比べて小さいので、エネルギー固有値はアップスピン由来の左上の 2 次元行列の固有値と、ダウンスピン由来の右下の 2 次元行列の固有値に近似できるため、この系の各エネルギーバンドではスピン偏極が強く生じている。特に K 点 K' 点直上においてはラシュバ項は 0 になるので、 K 点 K' 点で完全なスピン偏極が起きている。ラシュバ項が大きくなるにつれてアップスピン由来のバンドとダウンスピン由来のバンドは混ざり、スピン偏極は小さくなる。

4.1.3 シリセンのエネルギー分散関係

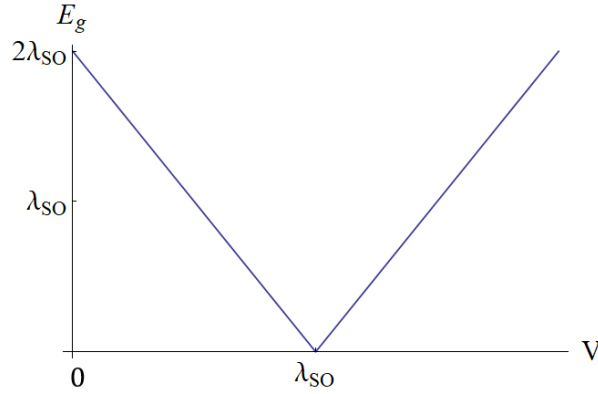


図 4.3: シリセンのエネルギーバンドギャップの電場依存性

式 (4.24) のハミルトニアン行列の固有値は解析的に以下のように求まる。

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{\varepsilon_{SO}(\mathbf{k})^2 + V^2 + |\varepsilon_R(\mathbf{k})|^2 + t^2 w(\mathbf{k})^2} \pm 2V \sqrt{\varepsilon_{SO}(\mathbf{k})^2 + |\varepsilon_R(\mathbf{k})|^2} \quad (4.25)$$

$V = 0$ で系は時間反転対称性と空間反転対称性を保つためにあらゆる点で縮退している。 K 点 K' 点でのエネルギー固有値は

$$E(\mathbf{K}^\xi) = \pm \xi \lambda_{SO} \pm V \quad (4.26)$$

であるからエネルギーバンドギャップ E_g は

$$E_g = 2|V - \lambda_{SO}| \quad (4.27)$$

である。図 4.3 にシリセンのエネルギーバンドギャップ E_g を V の関数としてプロットした。シリセンのエネルギーバンドギャップは電場によって増加するオンサイトエネルギーの差 V の単調増加関数にはなっていないことが分かる。電場を印加しない状態でシリセンはスピン軌道相互作用によって $2\lambda_{SO}$ のエネルギーバンドギャップをもつが、電場を大きくしていくにつれて徐々にエネルギーバンドギャップが小さくなる。 $V = V_c = \lambda_{SO}$ を満たすとき*、エネルギーバンドギャップが閉じて、金属になる。空間反転対称性のもつ六方格子系においては K 点 K' 点はスピン縮重を合わせて 4 重にエネルギー縮退しており、この点をディラック点と呼んだが、シリセンが金属になる場合、 K 点 K' 点ではスピン縮重は解けており、2 重に縮退している。この意味において K 点 K' 点はディラック点ではなくワイル点と呼ぶ。さらに電場を大きくすると、再びバンドギャップが生じ、絶縁体になる。こうして電場を大きくするにつれて絶縁体 金属 絶縁体と系は変化するわけだが、その過程においてバンド反転が生じている。このことを理解するために、 K 点直上の

図 4.3: img/bandgapofsili.png

*シリセンの場合、このとき必要な電場の大きさは $17\text{meV}/\text{\AA}$ である。

ハミルトニアンを考察しよう。K 点直上でハミルトニアン行列は基底を $\{A \uparrow, B \uparrow, A \downarrow, B \downarrow\}$ とすれば

$$H(\mathbf{K}) = \begin{pmatrix} \lambda_{SO} + V & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda_{SO} - V & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda_{SO} + V & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_{SO} - V \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

であり、この固有値を

$$E_{\pm\pm} = \pm\lambda_{SO} \pm V \quad (4.29)$$

と表記する。 $E_{\pm\pm}$ のはじめの \pm は λ_{SO} 、2 番目の \pm は V の符号を意味する。 E_{++} と E_{--} はスピン \uparrow 状態, E_{-+} と E_{+-} はスピン \downarrow 状態に由来する固有値である。 $0 \leq V \leq \lambda_{SO}$ においては

$$E_{--} \leq E_{-+} \leq E_{+-} \leq E_{++} \quad (4.30)$$

であり、 $\lambda_{SO} \leq V$ においては

$$E_{--} < E_{+-} \leq E_{-+} < E_{++} \quad (4.31)$$

である。すなわち電場を徐々に大きくしていったとき、 $V = V_c$ を境に E_{-+} と E_{+-} の大小関係が反転しているのである。これがバンド反転である。図 4.4 で、シリセンに垂直一様電場を与えた系のエネルギーバンド図を各 V でプロットした。印加する電場を大きくするにつれて、系は絶縁体 金属 絶縁体と相転移することがわかる。また付録 A で議論するように、バンド反転が起こる前後で系はトポロジカル絶縁体からバンドギャップ絶縁体になっている。シリセンに電場を加えるとバンド反転が起こることに対応して、シリセンのバレー偏極は 4.3 節で議論するような特異なふるまいを見せる。

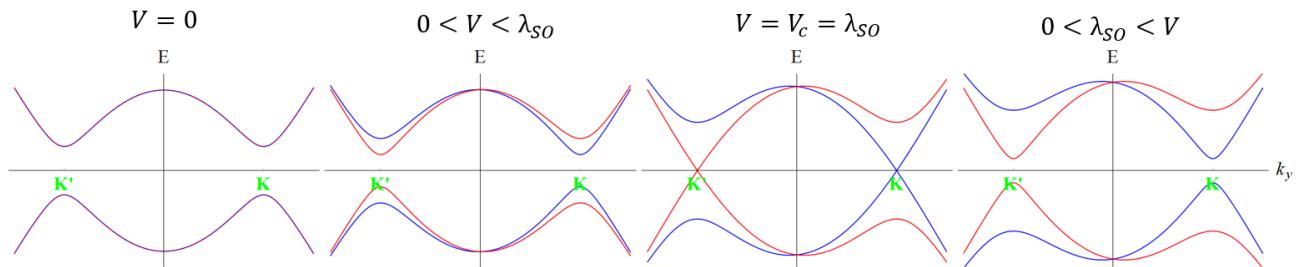


図 4.4: シリセンのエネルギー分散関係の概念図。実際のエネルギーバンドギャップは数 meV と極めて小さいが、ここでは分かりやすくするために、スピン軌道相互作用を実際より大きくしている。また $k_x = 2\pi/(a\sqrt{3})$ とした。青いエネルギーバンドはダウンスピン由来、赤いエネルギーバンドはアップスピン由来である。電場がない場合は、アップスピン由来のエネルギーバンドとダウンスピン由来のエネルギーバンドは縮退しており、系はスピン軌道相互作用によって $2\lambda_{SO}$ だけエネルギーバンドギャップが生じている。電場はエネルギーバンドギャップを小さくし、 $V = \lambda_{SO}$ で系は金属になる。さらに電場を大きくすると再びバンドギャップが生じる。

4.2 シリセンの擬スピン偏極

3章では六方格子系のハミルトニアン行列が 2 次元であったために、 C^λ を擬スピンと呼び、その向きを議論できた。しかしシリセンの場合はハミルトニアン行列が 4 次元なので、もはや 4 元のベクトルとなってしまった C^λ をスピンの準えることはできない。だが、シリセンの擬スピン偏極度を次のように定義することで、A 原子と B 原子のどちらに電子が偏っているかという議論ができる。

$$\mu^\lambda(\mathbf{k}) = \frac{|C_{A\uparrow}^\lambda(\mathbf{k})|^2 + |C_{A\downarrow}^\lambda(\mathbf{k})|^2 - |C_{B\uparrow}^\lambda(\mathbf{k})|^2 - |C_{B\downarrow}^\lambda(\mathbf{k})|^2}{|C_{A\uparrow}^\lambda(\mathbf{k})|^2 + |C_{A\downarrow}^\lambda(\mathbf{k})|^2 + |C_{B\uparrow}^\lambda(\mathbf{k})|^2 + |C_{B\downarrow}^\lambda(\mathbf{k})|^2} \quad (4.32)$$

λ はバンドインデックスである。図 4.5 は、シリセンのエネルギーバンド図を擬スピン偏極度の大きさに彩色した様子である。特に K 点 K' 点において、エネルギーの高い順にエネルギーバンドを $c2, c1, v1, v2$ と名付ければ、解析的な計算からバンド反転の前は

$$\mu^{c2}(\mathbf{K}^\xi) = +1 \quad (4.33)$$

$$\mu^{c1}(\mathbf{K}^\xi) = -1 \quad (4.34)$$

$$\mu^{v1}(\mathbf{K}^\xi) = +1 \quad (4.35)$$

$$\mu^{v2}(\mathbf{K}^\xi) = -1 \quad (4.36)$$

であり、バンド反転の後には

$$\mu^{c2}(\mathbf{K}^\xi) = +1 \quad (4.37)$$

$$\mu^{c1}(\mathbf{K}^\xi) = +1 \quad (4.38)$$

$$\mu^{v1}(\mathbf{K}^\xi) = -1 \quad (4.39)$$

$$\mu^{v2}(\mathbf{K}^\xi) = -1 \quad (4.40)$$

である。つまり、バンド反転が生じる前は、エネルギーの高い A 原子に電子が局在し、光吸収により電子が励起するとエネルギーの低い B 原子に電子が飛び移る。一方で、バンド反転が生じた後はエネルギーの低い B 原子に電子が局在していて、光吸収により電子が励起するとエネルギーの高い A 原子に電子が飛び移る。バンド反転の前後で擬スピン偏極度が反転しているのが分かる。

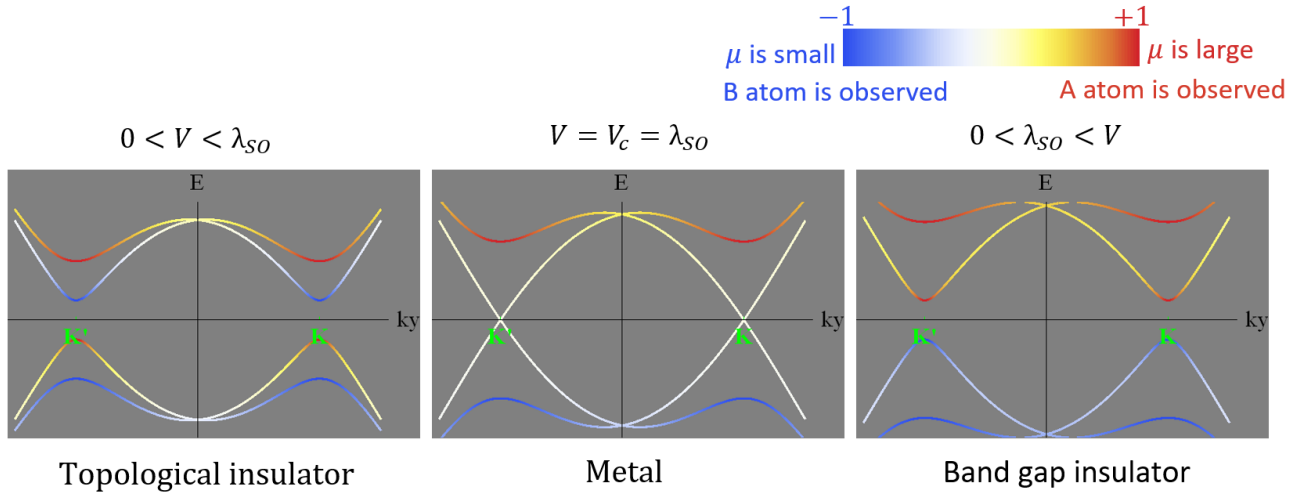


図 4.5: シリセンのエネルギーバンド図を擬スピン偏極度の大きさに彩色した。実際のエネルギーバンドギャップは数 meV と極めて小さいが、ここでは分かりやすくするために、スピン軌道相互作用を実際より大きくしている。また $k_x = 2\pi/(a\sqrt{3})$ とした。

また、ラシュバ定数 λ_R はその他の項に比べて十分に小さいので、 $\lambda_R = 0$ と近似すれば、擬スピン偏極度を解析的に求めることができる。

$$\mu^{c2}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) + V}{\sqrt{(\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) + V)^2 + t^2 w(\mathbf{k})^2}} \quad (4.41)$$

$$\mu^{c1}(\mathbf{k}) = \frac{-\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) + V}{\sqrt{(-\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) + V)^2 + t^2 w(\mathbf{k})^2}} \quad (4.42)$$

$$\mu^{v1}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) - V}{\sqrt{(\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) - V)^2 + t^2 w(\mathbf{k})^2}} \quad (4.43)$$

$$\mu^{v2}(\mathbf{k}) = \frac{-\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) - V}{\sqrt{(-\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}) - V)^2 + t^2 w(\mathbf{k})^2}} \quad (4.44)$$

特に系が金属になる $V = \lambda_{SO}$ においては、 $\mu^{c1}(\mathbf{K}) = \mu^{v1}(\mathbf{K}) = 0$ になる。 $\mu(\mathbf{k})$ を K 点近傍で展開して、エネルギーバンド $c1, c2$ の半値幅を W_{c1}, W_{c2} とすれば、それらは

$$W_{c1} = \left| \frac{t - \sqrt{t^2 + 4\lambda_{SO}(\lambda_{SO} + V)}}{a\lambda_{SO}} \right| \quad (4.45)$$

$$W_{c2} = \left| \frac{t - \sqrt{t^2 + 4\lambda_{SO}(\lambda_{SO} - V)}}{a\lambda_{SO}} \right| \quad (4.46)$$

で与えられる。 K 点 K' 点近傍での擬スピン偏極度 $\mu^{c1}(\Delta\mathbf{k}), \mu^{c2}(\Delta\mathbf{k})$ を $\Delta\mathbf{k}$ の関数としてプロットした図 4.6 からも分かるように、 $V \geq 0$ であるので恒等的に $W_{c1} \geq W_{c2}$ がいえる。等号が成立するのは $V = 0$ の時である。

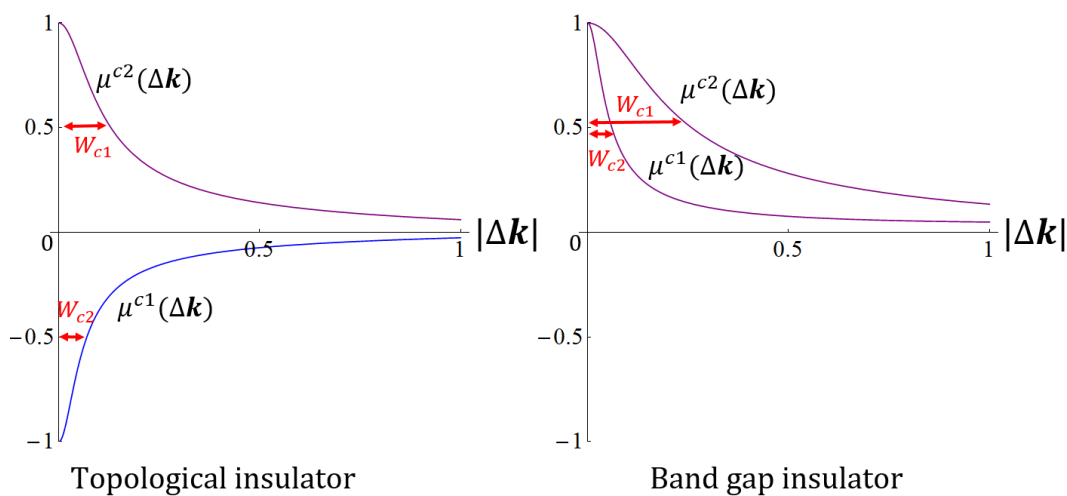


図 4.6: シリセンのバレー偏極度を K 点近傍で展開しプロットしたもの。恒等的に $W_{c1} \geq W_{c2}$ が言える。

4.3 シリセンのバレー偏極

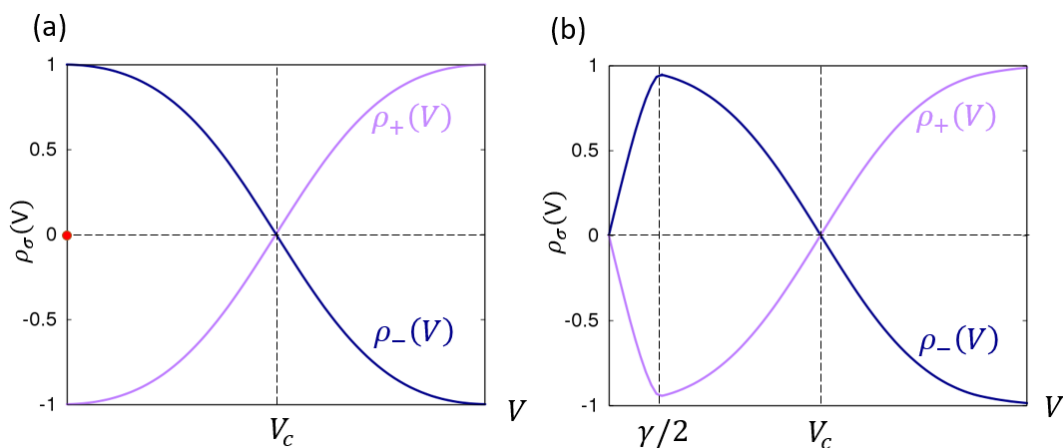


図 4.7: シリセンのバレー偏極度の電場依存性。電場を印加しない場合 ($V = 0$) は系は空間反転対称性を保ち、バレー偏極は生じない。そのため $\rho_{\sigma}(0) = 0$ が言える。(a) エネルギーと時間の不確定性を 0 にした場合。電場なしでバレー偏極が生じないのに、わずかな電場によってバレー偏極が強く生じていることが分かる。(b) エネルギーと時間の不確定性 γ を $\lambda_{SO}/2$ にした場合。バレー偏極度の不連続なとびは消え、 $V = \gamma/2$ にピークを持つ。

数値計算の結果として、シリセンのバレー偏極度を印加する垂直一様電場の関数として図 4.7(a) にプロットした。ただし、入射する光のエネルギーは $2\lambda_{SO}$ に固定した。 $V_c \rightarrow 0$ (すなわちスピン軌道相互作用を 0 にする極限操作) で図 3.16(a) に合致する。特徴的なこととして、

図 4.6: img/halfvalueofpp.png
 図 4.7: img/vposi.png

- (1). $V = V_c$ でバレーの選択則が反転している。
- (2). $V = 0$ で不連続な変化がおきている

が挙げられる。

(1) はバンド反転によって、始状態と終状態が入れ替わり、便宜的な表現をすればダイポールベクトルが、 $\langle f|\nabla|i\rangle$ から $\langle i|\nabla|f\rangle$ と複素共役をとって負号をつけた形にかわり、バンド反転前に J_σ とカップルしていた遷移が $J_{-\sigma}$ とカップルするために生じる。バンド反転によってバレー選択則の変わる様子を図 4.8 に記した。

(2) については電場を印加せず系の空間反転対称性が保持されているときにはバレー偏極が生じず、少しでも電場を与えると空間反転対称性の破れにより急激に大きなバレー偏極が生じている。この不連続なとびは物理的に自然ではない。これはフェルミの黄金律のデルタ関数に一切の幅を持たせなかったために生じた現象である。実際には、時間とエネルギーの間には不確定性があり、入射する光のエネルギーが終状態のエネルギーから始状態のエネルギーを引いた値に等しくなくても遷移は起こりうる。その幅を γ と定義してこの γ の効果を取り入れて数値計算を行った結果が、図 3.16(b) である。この場合、バレー偏極度は電場に対して連続な関数になっていることが分かる。このバレー偏極度のグラフは γ の値によってピークを有するので、このグラフを実験から求めることができれば、そのピークの位置からエネルギーと時間の不確定さ γ を求めることができだろう。

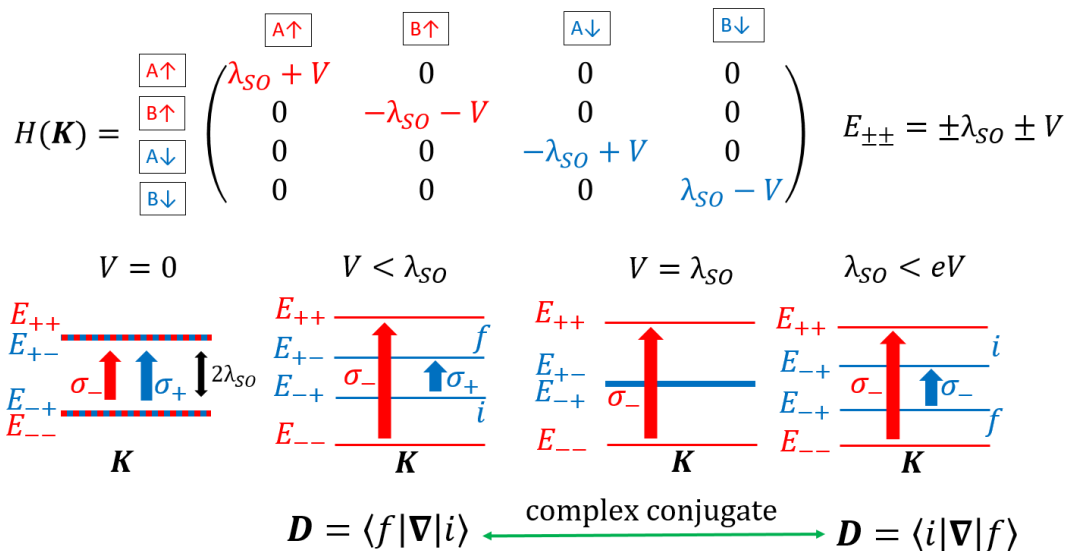


図 4.8: シリセンのバンド反転とバレー選択則が反転する様子。K 点直上でハミルトニアンは対角要素のみが値を持つ。電場を印加しない時 ($V = 0$)、エネルギーバンドは 2 重に縮退しており、 $2\lambda_{SO}$ のバンドギャップが生じる。 $0 < V \leq \lambda_{SO}$ の電場を与えると、 $E_{--} < E_{-+} \leq E_{+-} < E_{++}$ であったのが、 $\lambda_{SO} \leq V$ の電場を与えたときは、 $E_{--} < E_{+-} \leq E_{-+} < E_{++}$ と E_{-+} と E_{+-} の大小関係が電場の大きさに伴って入れ替わる。これがバンド反転である。

第5章 椅子型六方格子系のバレー偏極, 擬スピン偏極

4章でみたようなバレー偏極度ならびに擬スピン偏極の電場による変化が見られる別の系としてフォスフォレン (Phosphorene) に代表される椅子型六方格子系を考える。椅子型六方格子系の構造を図 5.1(a) に示した椅子型六方格子系は、垂直一様電場によって、半導体 金属 半導体と相が変化するが、その過程でラシュバ効果によってバレーが分裂するという特徴をもつ。その前後で擬スピン偏極はシリセン同様に反転する。この場合、バレー偏極は系に斜めからないし横から光を照射した時に生じるが、垂直一様電場を強めるとバレー偏極は徐々に消失する。

5.1 スピン軌道相互作用を無視した椅子型六方格子のエネルギー分散関係

5.1.1 ハミルトニアンと有効質量

椅子型六方格子 (110) はリン P, アンチモン Sb, ビスマス Bi 原子層で実験的に形成できる^[16] ことが知られている*。とくにリン P で椅子型六方格子を形成した場合、その物質はフォスフォレンと呼ばれる。椅子型六方格子をもつ物質はユニットセル内に 4 つの原子をもち、うち 2 つは上層、もう 2 つは下層に存在し、 A_U, B_U, A_L, B_L と名付ける。図 5.2 に示したように、先行研究^[16] によりこれら椅子型六方格子のエネルギーバンド構造は、 Γ 点近傍では $3p_z$ 軌道のみからなり、第 3 近接まで考慮したタイトバインディング法で精度よく求められることが知られている。ここでタイトバインディングパラメータは第一原理計算のフィッティングすることで得られる。この系に垂直に電場を与えることを考える。この電場によって上層と下層のオンサイトエネルギーの差が $2M$ だけ生じたとすると、ハミルトニアン行列は

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -M & 0 & Q_1(\mathbf{k}) & Q_2(\mathbf{k}) \\ 0 & +M & Q_2(\mathbf{k}) & Q_1(\mathbf{k}) \\ Q_1(\mathbf{k})^* & Q_2(\mathbf{k})^* & +M & 0 \\ Q_2(\mathbf{k})^* & Q_1(\mathbf{k})^* & 0 & -M \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

図 5.1: img/packst.png

*ビスマスで平らな六方格子系 (111) を形成できることも知られている^[21] が、これらは本論文では次の 2 つの理由から取り扱わない。(1) フェルミエネルギー近傍で p_z 軌道以外も有効でありタイトバインディング法で計算するにしても扱いが難しい。(2) 垂直一様電場によって系の空間反転対称性を崩すことができない。

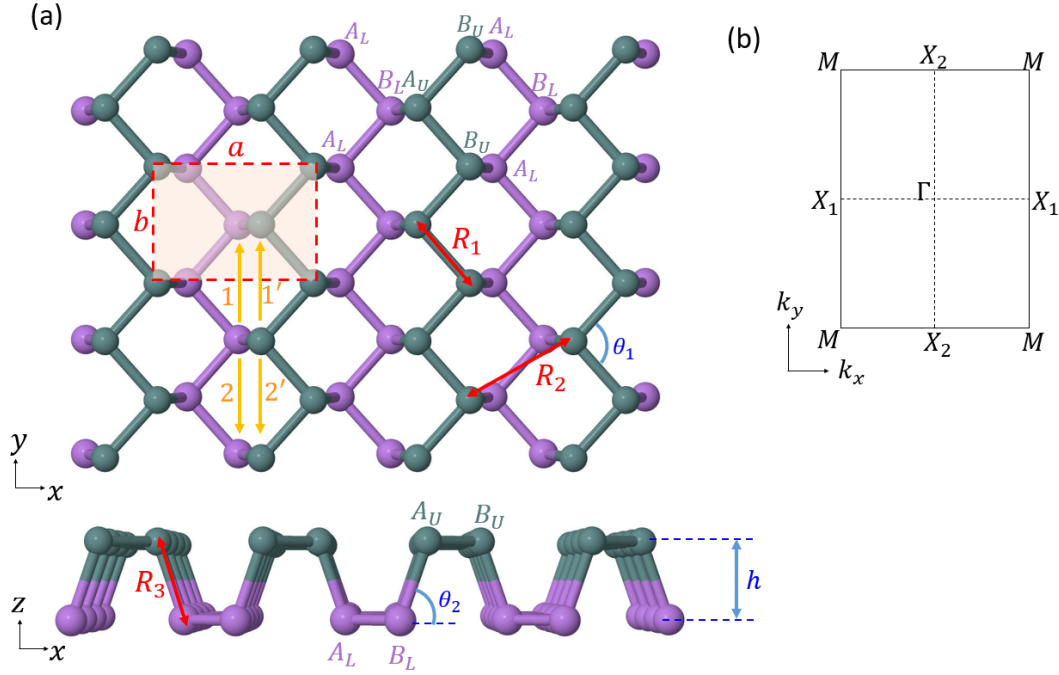


図 5.1: (a) 椅子型六方格子系の概念図。分かりやすいように上層の原子を深緑、下層の原子を紫で描いているが、全ての原子は同じ原子である。特にリン P でこの構造を作るとき、この物質はフォスフォレンと呼ばれる。赤い点線の内側がユニットセルである。ユニットセル内には 4 つの原子が含まれる。上層の原子を A_U, B_U 、下層の原子を A_L, B_L と名付ける。上層を表す深緑の鎖を上鎖、下層を表す紫の鎖を下鎖とも表現する。(b) 椅子型六方格子の第 1 ブリルアンゾーン。中央を Γ 点と呼び、4 つの角を M 点と呼ぶ。M 点と M 点の中点を X_1, X_2 点と名付ける。

である。ただしここで、基底は先行研究^[16]に倣い対角化が行いやすいように $\{B_L, B_U, A_U, A_L\}$ の順にとった。ここで R_3, R_1, R_2 に沿うとびうつり積分をそれぞれ t_0, t_1, t_2 と定義し、

$$Q_1(\mathbf{k}) = t_0 e^{-ik_x \ell}, \quad (5.2)$$

$$Q_2(\mathbf{k}) = 2 \cos\left(\frac{k_y b}{2}\right) e^{-ik_x \ell} \left(t_1 e^{\frac{ik_x a}{2}} + t_2 e^{-\frac{ik_x a}{2}} \right), \quad (5.3)$$

である。このハミルトニアン行列の固有値は

$$\begin{aligned}
 E(\mathbf{k}) &= \pm \sqrt{M^2 + |Q_1|^2 + |Q_2|^2 \pm 2\sqrt{|Q_2|^2 M^2 + \text{Re}[Q_2^* Q_1]^2}} \\
 &= \pm \sqrt{M^2 + t_0^2 + 4 \cos^2\left(\frac{k_y b}{2}\right) (t_1^2 + t_2^2 + 2t_1 t_2 \cos k_x a) \pm 4 \cos\left(\frac{k_y b}{2}\right) \sqrt{(t_1^2 + t_2^2 + 2t_1 t_2 \cos k_x a) M^2 + \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) t_0^2 (t_1 + t_2)^2}},
 \end{aligned} \quad (5.4)$$

で与えられる。特に Γ 点においては

$$E(\Gamma) = \pm 2(t_1 + t_2) \pm \sqrt{M^2 + t_0^2}, \quad (5.5)$$

であるから、バンドギャップは

$$\Delta E = 2 \left\{ \sqrt{M^2 + t_0^2} - 2(t_1 + t_2) \right\}, \quad (5.6)$$

である。すなわち電場を与えると Γ 点でのバンドギャップは大きくなる。次に Γ 点付近での分散関係に注目しよう。とくに k_y 方向については、2 次まで展開して

$$\begin{aligned} E(0, k_y) &= \pm \sqrt{M^2 + t_0^2} \pm 2 \cos\left(\frac{k_y b}{2}\right) (t_1 + t_2) \\ &\simeq \pm \sqrt{M^2 + t_0^2} \pm 2 \left(1 - \frac{b^2 k_y^2}{8}\right) (t_1 + t_2), \end{aligned} \quad (5.7)$$

でパラボリックな分散関係を確認できる。一方で k_x 方向については根号の中の k_x が残り、より線形に近い分散関係をもっている^[22]。そのため、椅子型六方格子をもつ物質は k_x 方向と k_y 方向で有効質量が異なっているのだ^[15]。

5.1.2 D 点 D' 点の出現

次のこの分散関係が Γ 点以外にバレーを有しないかを考察する。実はタイトバインディングパラメータ $t = \{t_0, t_1, t_2\}$ に一定の条件が満たされているとき、椅子型六方格子系はブリルアンゾーン内に $E(\mathbf{k}) = 0$ を満たす \mathbf{k} が 2 点存在し得る。5.1.2 節ではこの事実を証明する。

$$X = \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right), \quad (5.8)$$

$$Y = \cos\left(\frac{k_y b}{2}\right), \quad (5.9)$$

を定義しておく。

$$\begin{aligned} &E(X, Y)^2 \\ &= M^2 + t_0^2 + 4Y^2 \{t_1^2 + t_2^2 + 2t_1 t_2 (2X^2 - 1)\} \pm 4Y \sqrt{M^2(t_1^2 + t_2^2 - 2t_1 t_2 + 4t_1 t_2 X^2) + X^2 t_0^2 (t_1 + t_2)^2} \\ &= 4Y^2 \{(t_1 - t_2)^2 + 4X^2 t_1 t_2\} \pm 4Y \sqrt{(t_1 - t_2)^2 M^2 + 4t_1 t_2 M^2 X^2 + t_0^2 (t_1 + t_2)^2 X^2 + M^2 + t_0^2} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (5.10)$$

を満たす (X, Y) の組を求めたい。この式を Y についての 2 次方程式と思えば、この方程式が実数解を持つための必要十分条件は判別式

$$\{(t_1 - t_2)^2 M^2 + 4t_1 t_2 M^2 X^2 + t_0^2 (t_1 + t_2)^2 X^2\} - \{(t_1 - t_2)^2 + 4X^2 t_1 t_2\} (M^2 + t_0^2) \geq 0 \quad (5.11)$$

を整理して

$$X^2 \geq 1 \quad (5.12)$$

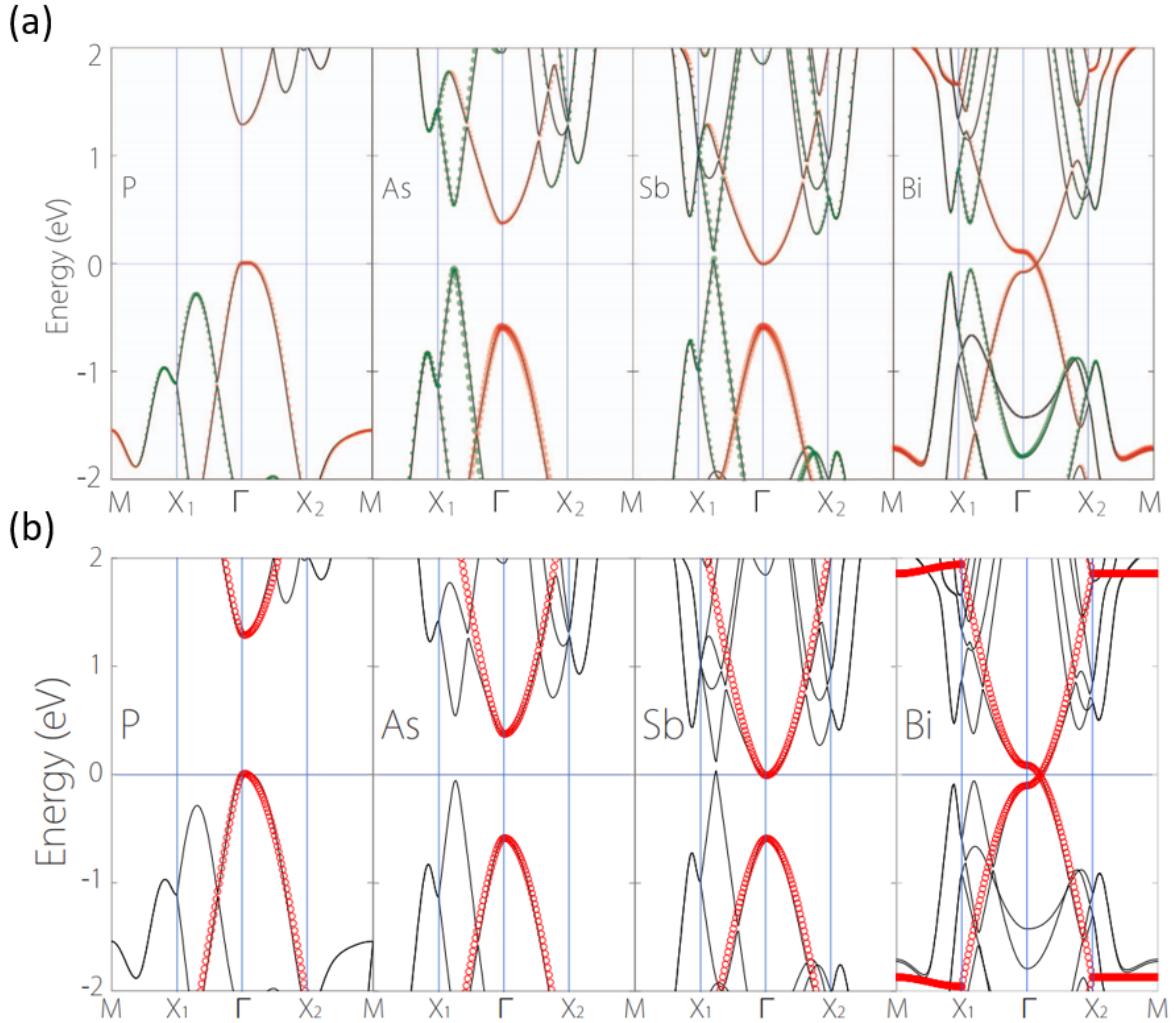


図 5.2: 先行研究^[16]より。(a) 椅子型六方格子を P,As,Sb,Bi で形成した場合のエネルギー分散関係を DFT により求めたもの。スピン軌道相互作用は加味していない。赤色は $3p_z$ 軌道, 緑色は p_x 軌道由来のバンドである。いずれも Γ 点近傍では p_z 軌道が支配的であることがわかる。(b) 椅子型六方格子を P,As,Sb,Bi で形成した場合のエネルギー分散関係を DFT により求めたもの (黒線) と、第 3 近接まで考慮したタイトバインディング法によるエネルギー分散関係 (赤線) の比較。スピン軌道相互作用は加味していない。 Γ 点近傍では十分な精度でタイトバインディング法が有効であることが分かる。

である。定義から $-1 \leq X \leq 1$ だから、 $X = 1$ のみ $E = 0$ なる実数 Y が存在する。今度は Y を求めよう。

$$\begin{aligned}
 & E(1, Y)^2 \\
 &= 4Y^2 \{ (t_1 - t_2)^2 + 4t_1t_2 \} \pm 4Y \sqrt{(t_1 - t_2)^2 M^2 + 4t_1t_2 M^2 + t_0^2 (t_1 + t_2)^2 X^2 + M^2 + t_0^2} \\
 &= 4Y^2 (t_1 + t_2)^2 \pm 4Y (t_1 + t_2) \sqrt{M^2 + t_0^2} + M^2 + t_0^2. \tag{5.13}
 \end{aligned}$$

Material	t_0 (eV)	t_1 (eV)	t_2 (eV)
P	2.94	1.15	0.00
As	2.92	0.98	0.24
Sb	2.50	0.77	0.33
Bi	1.86	0.63	0.35

表 5.1: 椅子型六方格子系のタイトバインディングパラメータ [16]

これが 0 になる Y は 2 次方程式の解の公式から

$$Y = \mp \frac{\sqrt{M^2 + t_0^2}}{2(t_1 + t_2)}, \quad (5.14)$$

であり、故に、 $E(X, Y) = 0$ は

$$(X, Y) = \left(1, \mp \frac{\sqrt{M^2 + t_0^2}}{2(t_1 + t_2)} \right), \quad (5.15)$$

で満たされる。つまり、 $E(k_x, k_y) = 0$ は

$$(k_x, k_y) = \left(0, \mp \frac{2}{b} \text{ArcCos}^{-1} \left(\frac{\sqrt{M^2 + t_0^2}}{2(t_1 + t_2)} \right) \right), \quad (5.16)$$

で満たされる。すなわち電場 M とタイトバインディングパラメータの間に

$$\frac{\sqrt{M^2 + t_0^2}}{2(t_1 + t_2)} < 1, \quad (5.17)$$

という関係式が成立しているときに、この $E(k_x, k_y) = 0$ を満たす 2 つの点が現れるのだ。2 つの点を D 点 D' 点と名付ける。電場の効果が大きくなるにつれて D 点 D' 点は Γ 点に近づくのだ。リンで椅子型六方格子を形成するときは、この条件式が満たされないが、2 層間の距離を大きくするようなストレッチをかければ t_0 が小さくなり、 D 点 D' 点が生じる。また、ビスマス原子 Bi で椅子型六方格子系を形成する場合、そのタイトバインディングパラメータはこの条件式を満たす。ここで、

$$k_D = \frac{2}{b} \text{ArcCos}^{-1} \left(\frac{\sqrt{M^2 + t_0^2}}{2(t_1 + t_2)} \right), \quad (5.18)$$

を定義して、 $(0, \pm k_D)$ 近傍でエネルギー分散関係を展開すると、 $D^\zeta = (0, \zeta k_D)$ 近傍では

$$E(0, \Delta k_y) \simeq \pm \zeta \frac{b}{2} \sqrt{4(t_1 + t_2)^2 - (M^2 + t_0^2)} \Delta k_y, \quad (5.19)$$

で確かに D^ζ の近傍では線形な分散関係が現れていることが分かる。ここで ζ は D' 点で $+1$ 、 D 点で -1 をとり、 $\Delta k_y = k_y - \zeta k_D$ と定義した。

$$t = \{t_0, t_1, t_2\}$$

$$(a) t = \{2.94, 1.15, 0.00\} \quad (b) t = \{2.94, 1.15, 0.20\} \quad (c) t = \{2.94, 1.15, 0.32\} \quad (d) t = \{2.94, 1.15, 0.4\}$$

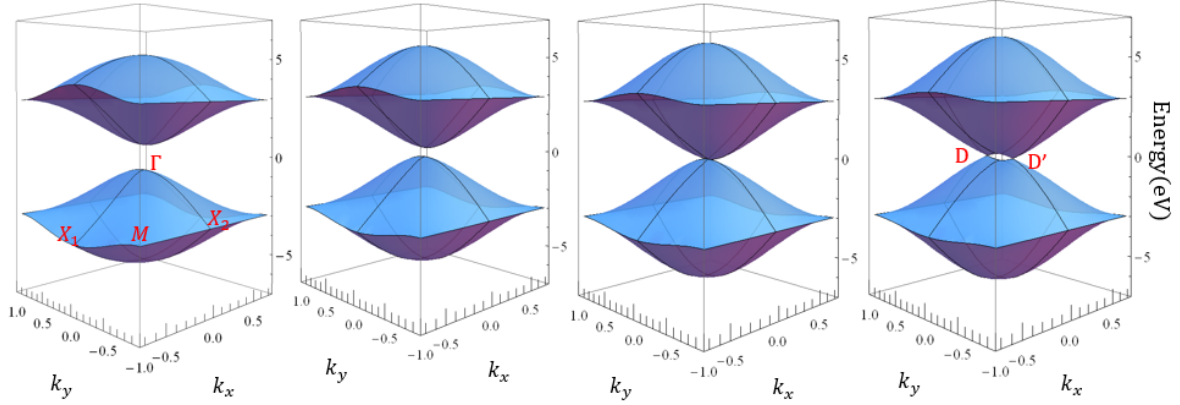


図 5.3: タイトバインディング法による椅子型六方格子のエネルギーバンド図。スピン軌道相互作用は含めていない。電場も与えていない。(a) はフォスフォレンのエネルギーバンド図。とびうつり積分 t_2 の値を連続的に変化させると、(c) でエネルギーギャップが閉じ、(d) で Γ 点に存在したバレーが分裂する様子が見て取れる。先行研究^[16]では、このようにタイトバインディングパラメータを連続的に変化させる 1 つの方法としてストレインを与えることなどが提案されている。

5.2 スピン軌道相互作用ありの椅子型六方格子の擬スピン偏極, バレー偏極

5.1.2 節で議論した椅子型六方格子は D 点 D' 点でバンドギャップをもたない。バンドギャップを開かせるための相互作用としてスピン軌道相互作用を導入する。椅子型六方格子の場合、ラシュバ項がスピン軌道相互作用項よりも大きくなり、そのため系に垂直一様電場を印加すると D バレー D' バレーが 2 つずつ分裂し、計 4 つのバレーが生まれることが確認できる。

5.2.1 椅子型六方格子系のスピン軌道相互作用

4.1.1 節で議論したようにスピン軌道相互作用の正体は、第 2 近接へのとびうつりの際に電子が感じる原子核からのクーロン相互作用であるが、有効質量に関する議論から、鎖内のとびうつりは鎖間に比べて小さいため、図 5.1(a) に書き入れた経路 $1, 1', 2, 2'$ は無視してよい^[23,24]。スピン軌道相互作用は

$$H_{SO} = -\frac{\hbar}{4m_0^2c^2} (-\mathbf{F} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S}, \quad (5.20)$$

とかける。ここで第 1 近接へのとびうつりの経路を図 5.4 にあるように $\mathbf{d}_i, \mathbf{d}_j$ と書けば、

$$\mathbf{F} = |\mathbf{F}| \frac{\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i|}, \quad (5.21)$$

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla \equiv -i\alpha(\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i), \quad (5.22)$$

$$(5.23)$$

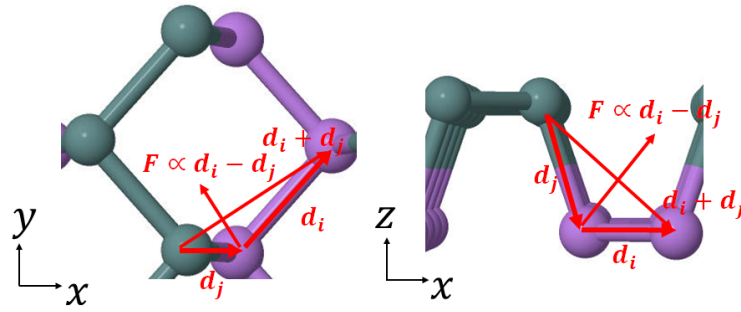


図 5.4: 椅子型六方格子中のスピン軌道相互作用

であるから、

$$\begin{aligned}
 H_{SO} &= -\frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left\{ |\mathbf{F}| \frac{(-i\alpha)}{|\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i|} (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i) \times (\mathbf{d}_i + \mathbf{d}_j) \right\} \cdot \boldsymbol{\sigma} \\
 &= -i \frac{\hbar\alpha}{2m_0^2c^2} \frac{|\mathbf{F}|}{|\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i|} (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j) \cdot \boldsymbol{\sigma} \\
 &\equiv -i\gamma (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j) \cdot \boldsymbol{\sigma},
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

である。ただし、表 5.2 に示したように $|\mathbf{d}_i|$ と $|\mathbf{d}_j|$ はほぼ等しいので、

$$(\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i) \times (\mathbf{d}_i + \mathbf{d}_j) = -2\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j, \tag{5.25}$$

が成立することを用いた。 γ は第一原理計算との比較から得る定数である。次に 4 章と同様に H_{SO} をサブ格子に平行な成分 (スピン軌道相互作用項) と垂直な成分 (ラシュバ項) に分割する。

$$\boldsymbol{\sigma}_{\parallel} = (\sigma_x, \sigma_y, 0), \tag{5.26}$$

$$(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_{\parallel} = ((\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_x, (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_y, 0), \tag{5.27}$$

と定義して、

$$\begin{aligned}
 H_{SO} &= -i\gamma (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_{\parallel} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\parallel} - i\gamma (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_z \sigma_z \\
 &= -iv_{ij}\lambda_{SO}\sigma_z - i\lambda_R (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_{\parallel}^0 \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\parallel},
 \end{aligned} \tag{5.28}$$

である。ただし、ここで

$$v_{ij} = \frac{(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_z}{|(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_z|} = \pm 1, \tag{5.29}$$

$$(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_{\parallel}^0 = \frac{(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_{\parallel}}{|(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_{\parallel}|}, \tag{5.30}$$

$$\lambda_{SO} = \gamma |(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_z|, \tag{5.31}$$

$$\lambda_R = \gamma |(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_{\parallel}|, \tag{5.32}$$

を定義した。第 2 量子化すれば

$$\begin{aligned} H_{SO} &= H_{SO1} + H_{SO2} \\ &= -i\lambda_{SO} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle\alpha\beta} v_{ij} c_{i,\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^z c_{j,\beta} - i\lambda_R \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle\alpha\beta} c_{i,\alpha}^\dagger (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_\parallel^0 \cdot \boldsymbol{\sigma}_\parallel^{\alpha\beta} c_{j,\beta}, \end{aligned} \quad (5.33)$$

である^[23]。ここで $c_{i,\alpha}^\dagger$ は i 原子に局在したスピン α の電子を生成する演算子である。和は鎖間の第 2 隣接についてとっている。

Material	$ \mathbf{d}_i (\text{\AA})$	$ \mathbf{d}_j (\text{\AA})$
P	2.22	2.19
As	2.44	2.48
Sb	2.80	2.87
Bi	3.03	3.02

表 5.2: 椅子型六方格子系の第 1 近接までの距離^[16]。 $|\mathbf{d}_i| = R_1, |\mathbf{d}_j| = R_3$ である。

5.2.2 スピン軌道相互作用項とラシュバ項の大きさ

シリセンなどのバククルした六方格子系の場合と異なり、椅子型六方格子系においては、ラシュバ項の大きさ λ_R の方がスピン軌道相互作用項の大きさ λ_{SO} より大きいことを示す。

$$\mathbf{d}_i = R_1 \left(\cos \frac{\theta_1}{2}, \sin \frac{\theta_1}{2}, 0 \right), \quad (5.34)$$

$$\mathbf{d}_j = R_3 (\cos \theta_2, 0, \sin \theta_2), \quad (5.35)$$

であるから、

$$\lambda_{SO} = \gamma |(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_z| = \gamma R_1 R_3 \cos \theta_2 \sin \frac{\theta_1}{2}, \quad (5.36)$$

$$\lambda_R = \gamma |(\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_\parallel| = \gamma R_1 R_3 \sin \theta_2, \quad (5.37)$$

である。比をとって、

$$\frac{\lambda_R}{\lambda_{SO}} = \frac{\tan \theta_2}{\sin \frac{\theta_1}{2}}, \quad (5.38)$$

を得る。 λ_R/λ_{SO} は、リン P、ヒ素 As、アンチモン Sb、ビスマス Bi のいずれの原子で椅子型六方格子系を形成しても 1 より大きい (表 5.3)。特にビスマスの場合は、ラシュバ項がスピン軌道相互作用項の 13 倍も大きい。

Material	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	λ_R/λ_{SO}
P	96	71	3.90
As	96	79	6.92
Sb	95	82	9.65
Bi	94	84	13.0

表 5.3: 椅子型六方格子系のスピン軌道相互作用項とラシュバ項の比。構造から、ラシュバ項の方が大きくなることが知られている。

5.2.3 フーリエ変換による波数表示

5.2.1 節で議論した椅子型六方格子系のハミルトニアンのスピン軌道相互作用を表す部分 (5.33) をフーリエ変換することによって、その波数表示を得る。まずはスピン軌道相互作用項 H_{SO1} を議論する。 H_{SO1} は $\sigma_z^{\alpha\beta}$ を含むのでスピンが同じペアのみを考える。

$$\begin{aligned}
\langle B_L^\uparrow | H_{SO1} | B_U^\uparrow \rangle &= -i\lambda_{SO} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} v_{ij} \sigma_z^{\uparrow\uparrow} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_{ij}} \\
&= -i\lambda_{SO} \left\{ e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{ik_y \frac{b}{2}} - e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{b}{2}} + e^{-ik_x \frac{a}{2}} e^{ik_y \frac{b}{2}} - e^{-ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{b}{2}} \right\} \\
&= 4\lambda_{SO} \sin \frac{k_y b}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \\
&\equiv \varepsilon_{SO}(\mathbf{k}).
\end{aligned} \tag{5.39}$$

同様にして

$$\langle B_L^\downarrow | H_{SO1} | B_U^\downarrow \rangle = -\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}), \tag{5.40}$$

$$\langle A_U^\uparrow | H_{SO1} | A_L^\uparrow \rangle = -\varepsilon_{SO}(\mathbf{k}), \tag{5.41}$$

$$\langle A_U^\downarrow | H_{SO1} | A_L^\downarrow \rangle = \varepsilon_{SO}(\mathbf{k}). \tag{5.42}$$

次にラシュバ項をフーリエ変換する。 $\sigma_{\parallel}^{\alpha\beta}$ を含むのでスピンの組み合わせが異なる場合

$$\sigma_{\parallel}^{\uparrow\downarrow} = (\sigma_x^{\uparrow\downarrow}, \sigma_y^{\uparrow\downarrow}, 0) = (1, -i, 0), \tag{5.43}$$

$$\sigma_{\parallel}^{\downarrow\uparrow} = (\sigma_x^{\downarrow\uparrow}, \sigma_y^{\downarrow\uparrow}, 0) = (1, +i, 0), \tag{5.44}$$

だけを考えればよい。

$$\begin{aligned}
\langle B_L^\uparrow | H_{SO2} | B_U^\downarrow \rangle &= -i\lambda_R \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (\mathbf{d}_i \times \mathbf{d}_j)_{\parallel}^0 \cdot \sigma_{\parallel}^{\uparrow\downarrow} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_{ij}} \\
&= -\lambda_R \left\{ e^{i\frac{-\theta_1}{2}} e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{ik_y \frac{b}{2}} + e^{i\frac{\theta_1}{2}} e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{b}{2}} + e^{i\frac{\theta_1}{2}} e^{-ik_x \frac{a}{2}} e^{ik_y \frac{b}{2}} + e^{i\frac{-\theta_1}{2}} e^{-ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{b}{2}} \right\} \\
&= -4\lambda_R \left(\cos \frac{\theta_1}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y b}{2} + i \sin \frac{\theta_1}{2} \sin \frac{k_x a}{2} \sin \frac{k_y b}{2} \right) \\
&= \varepsilon_R(\mathbf{k}).
\end{aligned} \tag{5.45}$$

同様にして、

$$\langle A_U^\dagger | H_{SO2} | A_L^\dagger \rangle = \varepsilon_R(\mathbf{k}), \quad (5.46)$$

$$\langle B_U^\dagger | H_{SO2} | B_L^\dagger \rangle = -\varepsilon_R(\mathbf{k}), \quad (5.47)$$

$$\langle A_L^\dagger | H_{SO2} | A_U^\dagger \rangle = -\varepsilon_R(\mathbf{k}), \quad (5.48)$$

である。以上から、スピン軌道相互作用を加味した椅子型六方格子系に垂直一様電場を与えたときのハミルトニアン行列は基底を $\{B_L^\dagger, B_U^\dagger, A_U^\dagger, A_L^\dagger, B_L^\dagger, B_U^\dagger, A_U^\dagger, A_L^\dagger\}$ ととれば

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -M & \varepsilon_{SO} & Q_1 & Q_2 & 0 & \varepsilon_R & 0 & 0 \\ \varepsilon_{SO} & +M & Q_2 & Q_1 & -\varepsilon_R & 0 & 0 & 0 \\ Q_1^* & Q_2^* & +M & -\varepsilon_{SO} & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_R \\ Q_2^* & Q_1^* & -\varepsilon_{SO} & -M & 0 & 0 & -\varepsilon_R & 0 \\ 0 & -\varepsilon_R^* & 0 & 0 & -M & -\varepsilon_{SO} & Q_1 & Q_2 \\ \varepsilon_R^* & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_{SO} & +M & Q_2 & Q_1 \\ 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_R^* & Q_1^* & Q_2^* & +M & \varepsilon_{SO} \\ 0 & 0 & \varepsilon_R^* & 0 & Q_2^* & Q_1^* & \varepsilon_{SO} & -M \end{pmatrix}, \quad (5.49)$$

である。5.2.2 節で議論したように椅子型六方格子系においてはラシュバ項がスピン軌道相互作用項よりも大きい。そのため、アップスピンとダウンスピンの混成が生じ、バククルした六方格子系の場合とは異なり、椅子型六方格子系ではスピン偏極は起きない。行列 (5.49) の固有値は解析的に求まる。

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{M^2 + t_0^2 + |Q_2|^2 + |\varepsilon_R|^2 + \varepsilon_{SO}^2 \pm \sqrt{4\text{Re}[Q_1 Q_2^*]^2 + 4M^2 |Q_2|^2 + 4|\varepsilon_R|^2 |Q_1|^2 + 4|\varepsilon_R|^2 \varepsilon_{SO}^2 \pm 8M |\varepsilon_R| \sqrt{|Q_2|^2 \varepsilon_{SO}^2 - \text{Im}[Q_1 Q_2^*]^2}}}. \quad (5.50)$$

やはり $M = 0$ で系には空間反転対称性と時間反転対称性が課されるために任意の点で縮退していることが確認できる。また、 $M = 0$ での Γ 点でのエネルギーバンドギャップは

$$\Delta E(\Gamma) = 2 \left| t_0 - 2 \sqrt{(t_1 + t_2)^2 + 4\lambda_R^2 \cos \frac{\theta_1}{2}} \right|, \quad (5.51)$$

である。このため、第一原理計算によって Γ 点でのエネルギーバンドギャップの大きさを見積もることができれば、式 (5.51) からラシュバ項の大きさ λ_R を知ることができる。さらに、ラシュバ項の大きさ λ_R とスピン軌道相互作用項の大きさ λ_{SO} の比は 5.2.2 節で既に求まっているので、無事に λ_{SO} の値も求まる。以上の議論から、椅子型六方格子系をピスマスで形成した場合、そのスピン軌道相互作用項とラシュバ項の大きさは $\lambda_{SO} = 40\text{meV}, \lambda_R = 514\text{meV}$ と見積もることができた。

ピスマスによって形成された椅子型六方格子系において、電場を変化させていくと、エネルギー分散関係がどのように変化するかを図 5.5 に示した。まず、電場がない場合はスピン軌道相互作用項の効果によって、 D^s 点でエネルギーバンドギャップが生じている。数値計算によりこのエネルギーバンドギャップの大

きさは 165meV であることが確認できた。 D^S 点は $k_x = 0$ 上に存在する。電場を大きくすると、その効果によってエネルギーバンドギャップは次第に小さくなり、あるところで価電子帯と伝導帯が接して金属になる。このとき必要な電場の大きさは $92\text{meV}/\text{\AA}$ である。このとき線形の分散関係が現れる。さらに電場を大きくすると、これらの線形の分散関係はラシュバ効果によって各々分裂し、合計 4 つのワイルコーンが生じる。電場を大きくするとこれらのワイルコーンの位置がシフトしていき、ワイルコーンが 2 つずつ結合し、最終的には $k_y = 0$ 上に 2 つのバレーが生じる。このとき必要な電場の大きさは $404\text{meV}/\text{\AA}$ である。さらに電場を大きくすると、大きくするにしたがってエネルギーバンドギャップが大きくなる。

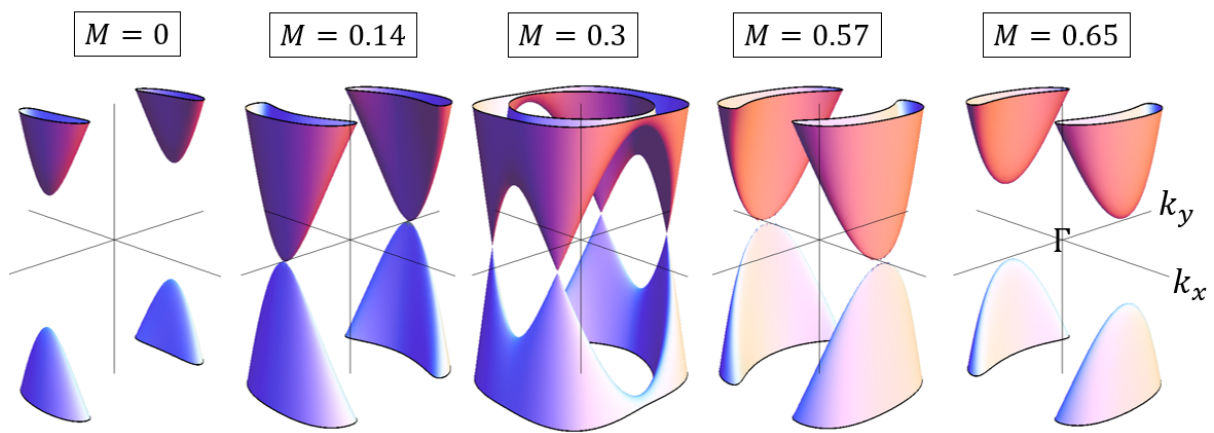


図 5.5: ビスマスで椅子型六方格子系を形成した場合のエネルギー分散関係。スピン軌道相互作用を加味している。M は垂直電場によって生じるオンサイトエネルギーの差。電場を印加しないとき ($M = 0$) は、スピン軌道相互作用によって 165meV のエネルギーバンドギャップが D 点 D' 点であいている。 D 点 D' 点は $k_y = 0$ 上に存在する。電場を徐々に大きくするとエネルギーバンドギャップが小さくなり、 $92\text{meV}/\text{\AA}$ の電場を印加したところで、エネルギーバンドギャップは消失して系は金属になる。さらに電場を大きくしていくと D バレー D' バレーが分裂して、ブリルアンゾーン内に 4 つのワイルコーンが出現する。 $404\text{meV}/\text{\AA}$ の電場を与えたところで分裂していたワイルコーンが再結合する。さらに電場を大きくすると、今度は $k_x = 0$ のライン上にバレーが 2 つ生じ、そのエネルギーバンドギャップは電場の大きさに伴って大きくなる。

5.2.4 椅子型六方格子系の擬スピン偏極

スピン軌道相互作用を含めた椅子型六方格子系のハミルトニアン行列 $H(k)$ は 8 次元であるから、もはや 8 元のベクトルとなってしまった C^λ をスピンに準えることはできない。だが、擬スピン偏極度を次のように定義することで、垂直一様電場を印加したときに上の鎖と下の鎖のどちらに電子が偏っているかという議論を行うことは可能である。

$$\mu^\lambda(\mathbf{k}) = \frac{|C_{B_U}^\lambda|^\dagger + |C_{A_U}^\lambda|^\dagger + |C_{B_U}^\lambda|^\dagger + |C_{A_U}^\lambda|^\dagger - |C_{B_L}^\lambda|^\dagger - |C_{A_L}^\lambda|^\dagger - |C_{B_L}^\lambda|^\dagger - |C_{A_L}^\lambda|^\dagger}{|C_{B_U}^\lambda|^\dagger + |C_{A_U}^\lambda|^\dagger + |C_{B_U}^\lambda|^\dagger + |C_{A_U}^\lambda|^\dagger + |C_{B_L}^\lambda|^\dagger + |C_{A_L}^\lambda|^\dagger + |C_{B_L}^\lambda|^\dagger + |C_{A_L}^\lambda|^\dagger} \quad (5.52)$$

擬スピン偏極度の大きさを数値計算によって求め、エネルギーバンド図を擬スピン偏極度 $\mu(\mathbf{k})$ の大きさによって彩色したものが図 5.6 である。色付けは -0.7 から $+0.7$ の範囲で青から赤としているので、シリセンの場合と比べて緩やかに偏極していることが分かる。はじめは価電子帯は赤に彩色されていたのが、電場を大きくし、4つのワイルコーンが出現するタイミングで、青の領域が現れ、最終的には青が支配的になる。伝導帯では逆のことがおきている。結果として、エネルギーバンドの彩色は電場が小さいと、下から青 赤 赤 赤なのが、電場が大きいと青 青 赤 赤になる。以上から上下どちらの鎖に電子が偏っているかは、垂直一様電場によって制御することができる。

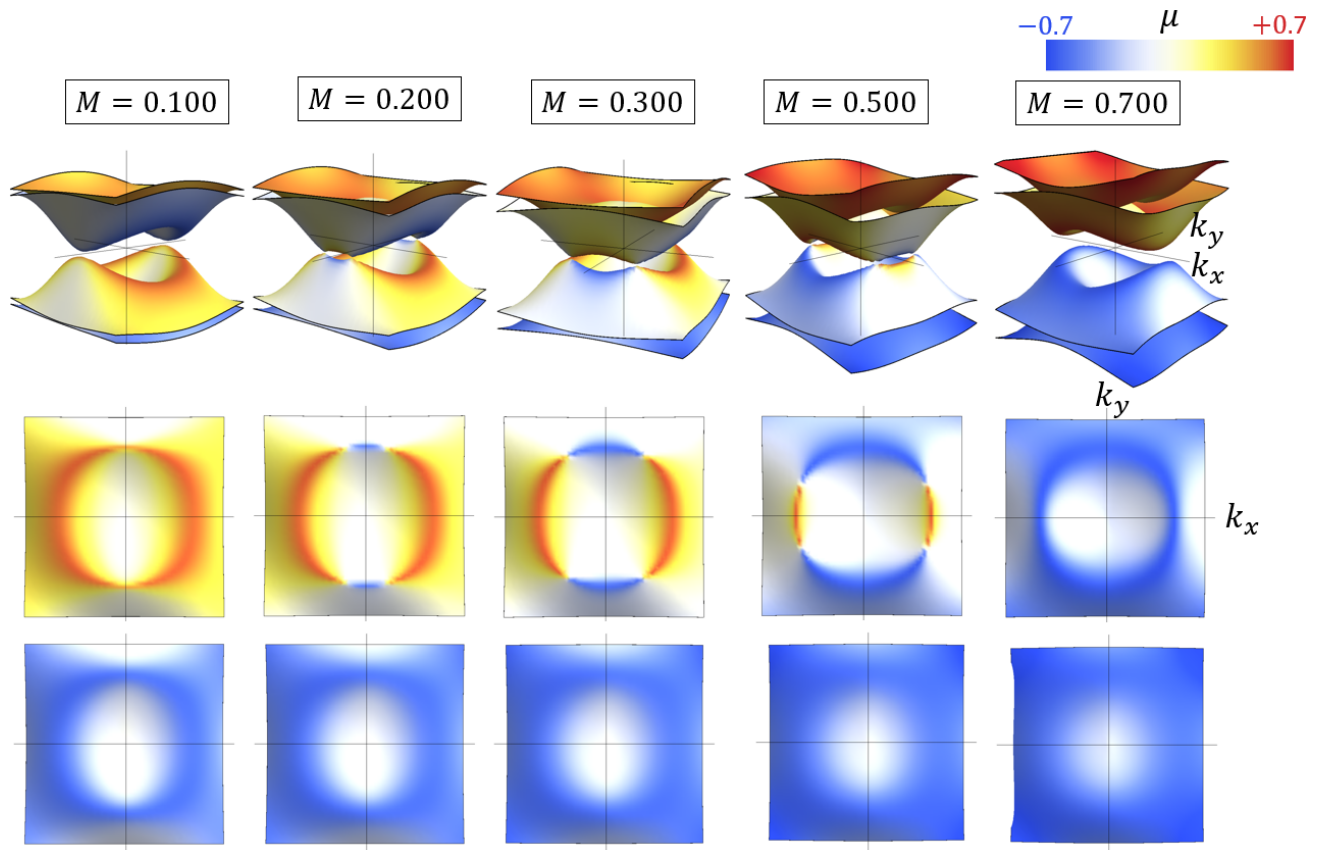


図 5.6: ピスマスで椅子型六方格子系を形成し、一様垂直電場を与えた場合のエネルギーバンド図を μ の大きさで彩色したもの。2 行目の正方形はフェルミエネルギーに最も近い価電子帯のエネルギーバンド図の彩色の様子。3 行目の正方形は 2 番目にフェルミエネルギーに近い価電子帯のエネルギーバンド図の彩色の様子。赤はエネルギーの高い上層、青はエネルギーの低い下層の原子に局在した電子が観測されやすいことを意味する。印加する電場が小さい領域では上層の電子が観測されやすいが、電場を大きくし、ディラックコーンが分裂するタイミングで下層の電子が観測されやすい領域が出現し、電場を大きくするにつれてその青い領域が支配的になる。

5.2.5 椅子型六方格子系のバレー偏極

スピン軌道相互作用を含んだ椅子型六方格子系における光吸収を考える。電子が価電子帯にいる始状態を

$$\Psi^v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{s=\uparrow, \downarrow} (C_{B_L}^{vs}(\mathbf{k})\Phi_{B_L}^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_{B_U}^{vs}(\mathbf{k})\Phi_{B_U}^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_{A_U}^{vs}(\mathbf{k})\Phi_{A_U}^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_{A_L}^{vs}(\mathbf{k})\Phi_{A_L}^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}))$$

として、励起後の電子が伝導帯にいる終状態を

$$\Psi^c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{s=\uparrow, \downarrow} (C_{B_L}^{cs}(\mathbf{k})\Phi_{B_L}^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_{B_U}^{cs}(\mathbf{k})\Phi_{B_U}^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_{A_U}^{cs}(\mathbf{k})\Phi_{A_U}^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + C_{A_L}^{cs}(\mathbf{k})\Phi_{A_L}^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}))$$

とする。ここで、 $\Phi_j^s(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は原子 j に局在したスピン s のブロッホ軌道である。光吸収の議論のためにはダイポールベクトル

$$D(\mathbf{k}) = (D_x(\mathbf{k}), D_y(\mathbf{k}), D_z(\mathbf{k})) = \langle \Psi^c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla | \Psi^v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \quad (5.53)$$

を計算する。

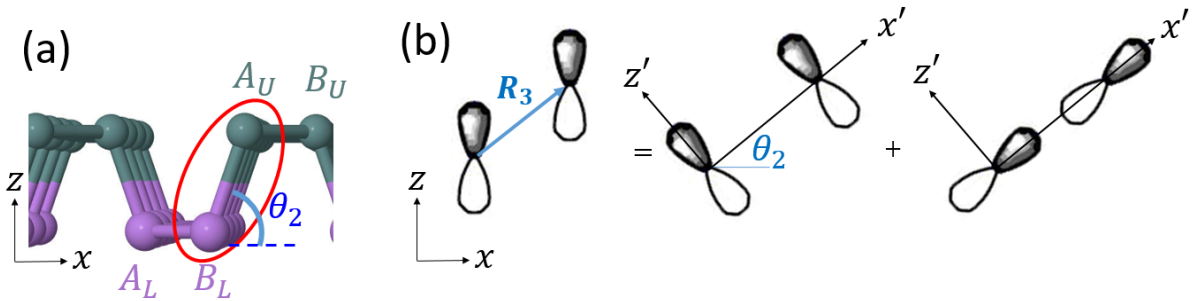


図 5.7: (a) 椅子型六方格子系の側面。赤い丸で囲った部分にスレーターコースター法を適用する必要がある。(b) 結合軸方向を x' , それに垂直な軸を z' と定義する。

全部で 84 項あるが、その多くは 0 になる。たとえば、 p_z 軌道の偶奇性より

$$\langle \Phi_j^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_j^s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (5.54)$$

であるし、スピンの直交性より、

$$\langle \Phi_j^\uparrow(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_j^\downarrow(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \langle \Phi_j^\downarrow(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \nabla | \Phi_j^\uparrow(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (5.55)$$

もいえる。第 2 隣接のアトミックダイポールベクトルを小さいとして無視する。椅子型六方格子の 3 次元構造を考慮しないで $D_z(\mathbf{k}) = 0$ としてダイポールベクトルをプロットすると、その実部と虚部は平行にな

図 5.6: img/psudofbi.png

図 5.7: img/sc.png

り、バレー偏極は発現しない。これは、椅子型六方格子系の 3 次元構造を無視すると (すなわち椅子型六方格子系の 2 次元平面への射影は)、ボンドの中央を中心とした空間反転対称性を有するからである。厳密な議論のために、図 5.7 に示したようなスレーターコースターの方法を参考に、最近接のアトミックダイポールベクトルを再考する。結合軸方向を x' , それに垂直な軸を z' と定義すれば、

$$\begin{pmatrix} x' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_2 & \sin \theta_2 \\ -\sin \theta_2 & \cos \theta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \cos \theta_2 + z \sin \theta_2 \\ -x \sin \theta_2 + z \cos \theta_2 \end{pmatrix} \quad (5.56)$$

である。さらに、微分演算子については、

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \theta_2 \frac{\partial}{\partial x'} - \sin \theta_2 \frac{\partial}{\partial z'} \quad (5.57)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \sin \theta_2 \frac{\partial}{\partial x'} + \cos \theta_2 \frac{\partial}{\partial z'} \quad (5.58)$$

である。これらを用いて最近接原子間のアトミックダイポールベクトルを書き下し、 $3p_z$ 軌道の偶奇性を用いて式を整理すれば

$$\langle \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_3) | \nabla | \varphi(\mathbf{r}) \rangle = \sin \theta_2 \begin{pmatrix} \sin \theta_2 \cos \theta_2 (P_{xx}^x - P_{xz}^z) \\ 0 \\ \sin^2 \theta_2 P_{xx}^x + \cos^2 \theta_2 P_{xz}^z \end{pmatrix} \quad (5.59)$$

などを得て、ダイポールベクトルが z 成分を持つことが了解できる。ここでパラメーター P_{xx}^x と P_{xz}^z は

$$P_{xx}^x = \langle x' | \frac{\partial}{\partial x'} | x' \rangle \quad (5.60)$$

$$P_{xz}^z = \langle x' | \frac{\partial}{\partial z'} | z' \rangle \quad (5.61)$$

と定義した。椅子型六方格子系の原子層に垂直に左右回り円偏光を入射したとき場合は、応答が同じでバレー偏極は起きない。一方で、 $D_z(\mathbf{k}) \neq 0$ で実部と虚部は角度をもち、椅子型六方格子系に横からないし斜めから左右回り円偏光を照射した場合は応答が異なる。椅子型六方格子系に真横から左右回り円偏光を照射した時の遷移行列要素の絶対値の 2 乗を図 5.8 に各電場でプロットした。すると、電場を印加しない場合は系に空間反転対称性があるのでバレー偏極は生じないが、電場を印加するとバレー偏極が生じることがわかる。しかし、 D 点 D' 点の分裂が大きくなるとバレー偏極は見えなくなることが分かった。椅子型六方格子系のバレー偏極は電場によって消失するのだ。

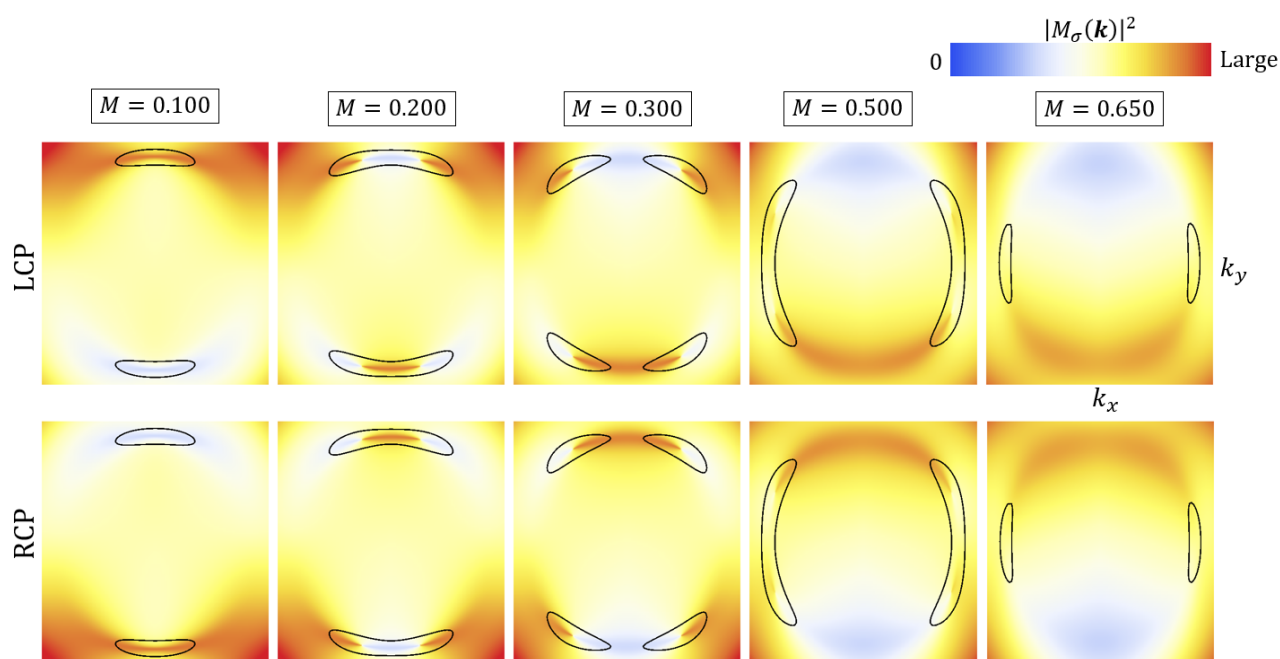


図 5.8: ビスマスで形成した椅子型六方格子系に横方向から右回り円偏光 (RCP) と左回り円偏光 (LCP) を照射した場合の遷移行列要素の絶対値の 2 乗をプロットした。赤は遷移確率が大きく、青は遷移確率が小さいことを意味する。入射する光のエネルギーを電場がないときのエネルギーバンドギャップ 164meV に固定し、伝導帯から価電子帯のエネルギーを引いた値が 164meV の等エネルギー差線を黒で記した。故に光学遷移はこの線の上で生じるとしてよい。電場が小さい領域では明らかに D バレーと D' バレーの遷移行列要素の大きさが異なり、バレー偏極が確認できるが、電場を大きくすると、バレー偏極は失われる。

第6章 結論

本論文では、原子層物質のバレー偏極に注目しつつ、スピン偏極ならびに擬スピン偏極についても議論を行った。

はじめに議論をしたグラフェンに代表される空間反転対称性を有する六方格子系においては、バレー偏極は生じていなかった。議論に際してはダイポールベクトルと呼ばれる量を定義し、これの実部と虚部のなす角度に物理的意味を見出した。どのように波動関数の位相を選択しても実部と虚部が平行になるということからバレー偏極が生じないことを示した。

一方で h-BN に代表されるような空間反転対称性を壊した六方格子系においてはバレー偏極が生じることがダイポールベクトルを用いた議論より了解できた。このときは波動関数の位相をどのように選択してもダイポールベクトルの実部と虚部は K 点ならびに K' 点で直交し、まさしくこれがバレー偏極の起源と言えた。先行研究^[1]にもあるように、系の空間反転対称性の破れがバレー偏極の発現には重要であった。そこで、六方格子系のユニットセル内の2つの原子のオンサイトエネルギーの差 Δ 、すなわちバンドギャップの関数としてバレー偏極度を定義し、 $\Delta = 0$ (すなわち系が空間反転対称性を持っている場合) でバレー偏極は生じず、 $\Delta \neq 0$ (Δ が大きいほど空間反転対称性が大きく崩れていることを意味する) でバレー偏極が生じることを定量的に議論した。

しかしながら、現実の h-BN などの系においてオンサイトエネルギーの差 Δ を変化させることは容易ではない。そこでシリセンやゲルマネンなどのバククルした六方格子を考察した。これらの系は、原子層に垂直に電場を与えることで、オンサイトエネルギーの差 Δ を容易に制御することができる。ただし、これらの系においてはスピン軌道相互作用が有効になるために議論は次の点で単純ではなかった。

- (1) エネルギーバンドギャップがオンサイトエネルギーの差の単調増加関数ではない。
- (2) 電場を与えるにつれて、系はトポロジカル絶縁体 ワイルセミメタル バンドギャップ絶縁体と相転移する。

特に (2) については、バンド反転によって系がトポロジカル絶縁相にいるのかバンドギャップ絶縁相にいるのかでバレー選択則が反転するという非自明な結果が導けた。また電場によって反転するのはバレー偏極度だけでなく、擬スピン偏極度もバンド反転の前後で入れ替わっていることを示し、ラシュバ項を無視した時の擬スピン偏極度の値の解析的な表記を与えた。ただし、シリセンの場合はバンドギャップは 8meV と極めて小さく、実際のデバイスに応用するにあたってはこのバンドギャップの小ささがネックとなってしまう。

最後に我々は、同様に電場によってバレー偏極や擬スピン偏極が制御可能な系を模索するというモチベーションの下で椅子型六方格子系をピスマスで形成した系 Bi(110) に注目した。ピスマスは極めて重い原子で

あるために、 164meV ものバンドギャップがスピン軌道相互作用によって生じていることが分かった。この系に電場を与えると、バレーが分裂し、ブリルアンゾーン内に4つのワイルコーンを有したあと、またその後、ワイルコーンが再結合し、2つのバレーを有するという特徴を持っていた。この系を2次元平面に射影するとボンドの中央で系は空間反転対称性を有するので、左右回り円偏光の原子層への垂直照射でバレー偏極は生じない。しかし、原子層に斜めないし真横から光を照射した場合には、バレー偏極が確認できた。ただし、バックルした六方格子系においてはバレー選択則が電場によって反転していたことに対し、Bi(110)においては電場を与えることでバレー偏極は消失することが示せた。

以上の議論を図 6.1 にまとめた。バレートロニクスにおいてバレー選択則を電場によって制御できることや、失わせることができるというのは応用の可能性を強く示唆している。

Structure Material	Hexagonal lattice Graphene	Gapped Graphene h-BN	Buckled hexagonal with E Silicene, Germanene	Puckered lattice with E Bismuth
スピン偏極	×	×	○	×
擬スピン偏極	×	○	○(電場によって反転)	○(電場によって反転)
バレー偏極	×	○	○(電場によって反転)	○(電場によって消失)

図 6.1: 本論文で扱った4つの物質のスピン偏極, 擬スピン偏極, バレー偏極の有無を整理した。○は偏極有り、×は偏極無しを表す。

付録

A トポロジカル絶縁体としてのシリセン

シリセンはトポロジカル絶縁体としての性質を持つ。そして、この性質は系に垂直に電場を与えることによって消失する^[9]。ここでいうトポロジカル絶縁体とは「バルクでは電流を通さないが、端状態では電流を流す物質」のことである。この Appendix では、シリセンに垂直一様電場を与えた系のジグザグナノリボンのエネルギー分散関係を計算することによって、シリセンのトポロジカル絶縁体としての性質が、バンド反転後に失われることを確認する。なお、シリセンのラシュバ項はそのほかの項に比べて小さいので無視できるものとする。ジグザグナノリボンを考えているので、 x 方向に系は並進対称性を持たず、波数 k_x は定義されない。

V を系に垂直に与える一様電場の効果とすれば、ジグザグシリセンナノリボンのハミルトニアンは、

$$H = \begin{pmatrix} H^{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & H^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$H^{\uparrow\uparrow} = \begin{pmatrix} V - \lambda_1 & tf & \lambda_2 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ tf & -V + \lambda_1 & t & -\lambda_2 & 0 & 0 & \cdots \\ \lambda_2 & t & V - \lambda_1 & tf & \lambda_2 & 0 & \cdots \\ 0 & -\lambda_2 & tf & -V + \lambda_1 & t & -\lambda_2 & \cdots \\ 0 & 0 & \lambda_2 & t & V - \lambda_1 & tf & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda_2 & tf & -V + \lambda_1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

$$H^{\downarrow\downarrow} = \begin{pmatrix} V + \lambda_1 & tf & -\lambda_2 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ tf & -V - \lambda_1 & t & \lambda_2 & 0 & 0 & \cdots \\ -\lambda_2 & t & V + \lambda_1 & tf & -\lambda_2 & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda_2 & tf & -V - \lambda_1 & t & \lambda_2 & \cdots \\ 0 & 0 & -\lambda_2 & t & V + \lambda_1 & tf & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_2 & tf & -V - \lambda_1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

である。ここで、格子定数を a とすれば、

$$f = 2 \cos \frac{ka}{2} \tag{A.4}$$

$$\lambda_1 = 2\lambda_{SO} \sin ka \tag{A.5}$$

$$\lambda_2 = 2\lambda_{SO} \sin \frac{ka}{2} \tag{A.6}$$

である。なお、 $V = \lambda_{SO} = 0$ とすれば、ジグザググラフェンナノリボンのハミルトニアンを得る。ユニットセル内の原子数を 70 にして、140 次元のハミルトニアンの固有値を数値計算により求め、波数 k の関数として、図 A.1 にプロットした。 $V < \lambda_{SO}$ では価電子帯から伸びたエッジ状態が伝導帯に入っていく様子が確認できる。バルクでは電流は通さないが、端状態では電流を通す様子が分かる。一方で、 $V > \lambda_{SO}$ においては、ジグザググラフェンナノリボンやジグザグ h-BN ナノリボンと同様に、エッジ状態も絶縁体になっていることが分かる。以上から確かに、印加する垂直一様電場によって系はトポロジカル絶縁体としての性質を失うことが確認できた。

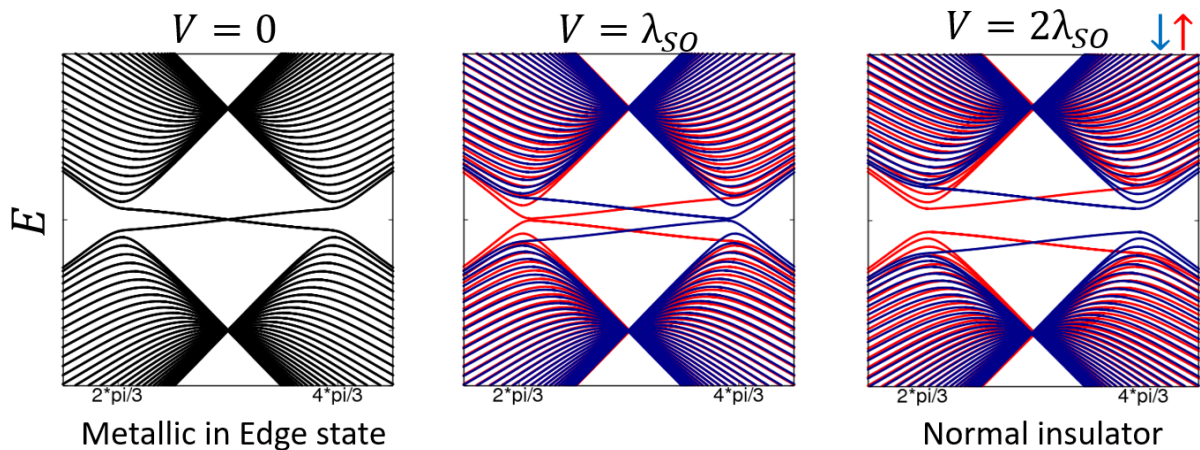


図 A.1: 各電場でのシリセンのジグザグナノリボンのエネルギーバンド図。赤はアップスピン由来、青はダウンスピン由来のバンドを表す。 $V = 0$ ではアップスピン由来とダウンスピン由来のバンドが縮退しているので黒でプロットしている。

B トポロジカル絶縁体としてのビスマス原子層

ビスマス原子層に垂直に電場を与えると、トポロジカル絶縁体から金属に、そしてバンドギャップ絶縁体に転移する。付録 B では、ジグザグナノリボンの固有値を数値的に求めることによって、この事実を確認する。ジグザグナノリボンを考えているので、 x 方向に系は並進対称性を持たず、波数 k_x は定義されない。Bi 原子層のジグザグナノリボンのハミルトニアン H は次で与えられる。

$$H = \begin{pmatrix} H_t + H_{SO} & H_R^\dagger \\ H_R & H_t - H_{SO} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

ここで H_t はとびうつりの項、 H_{SO} はスピン軌道相互作用、 H_R はラシュバ項である。各々は次で与えられる。

$$H_t = \begin{pmatrix} M & T_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ T_1 & -M & t_0 & 0 & T_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & t_0 & M & T_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & T_1 & -M & t_0 & 0 & T_2 & \cdots \\ 0 & T_2 & 0 & t_0 & M & T_1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & T_1 & -M & t_0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & T_2 & 0 & t_0 & M & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -S & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & S & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -S & 0 & 0 & 0 & -S & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & S & 0 & 0 & 0 & S & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -S & 0 & 0 & 0 & -S & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & S & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -S & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

$$H_R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -R & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & R & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ R' & 0 & 0 & 0 & R & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -R' & 0 & 0 & 0 & -R & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -R' & 0 & 0 & 0 & -R & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & R' & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & R' & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

ここで

$$T1 = 2t_1 \cos \frac{ka}{2} \tag{B.11}$$

$$T2 = 2t_2 \cos \frac{ka}{2} \tag{B.12}$$

$$R = 2\lambda_R \cos \left(\frac{k}{2} - \frac{\theta_1}{2} \right) \tag{B.13}$$

$$R' = 2\lambda_R \cos \left(\frac{k}{2} + \frac{\theta_1}{2} \right) \tag{B.14}$$

$$S = 2\lambda_{SO} \sin \frac{ka}{2} \tag{B.15}$$

である。この行列の対角化を実行した結果を図 3.6 に示す。

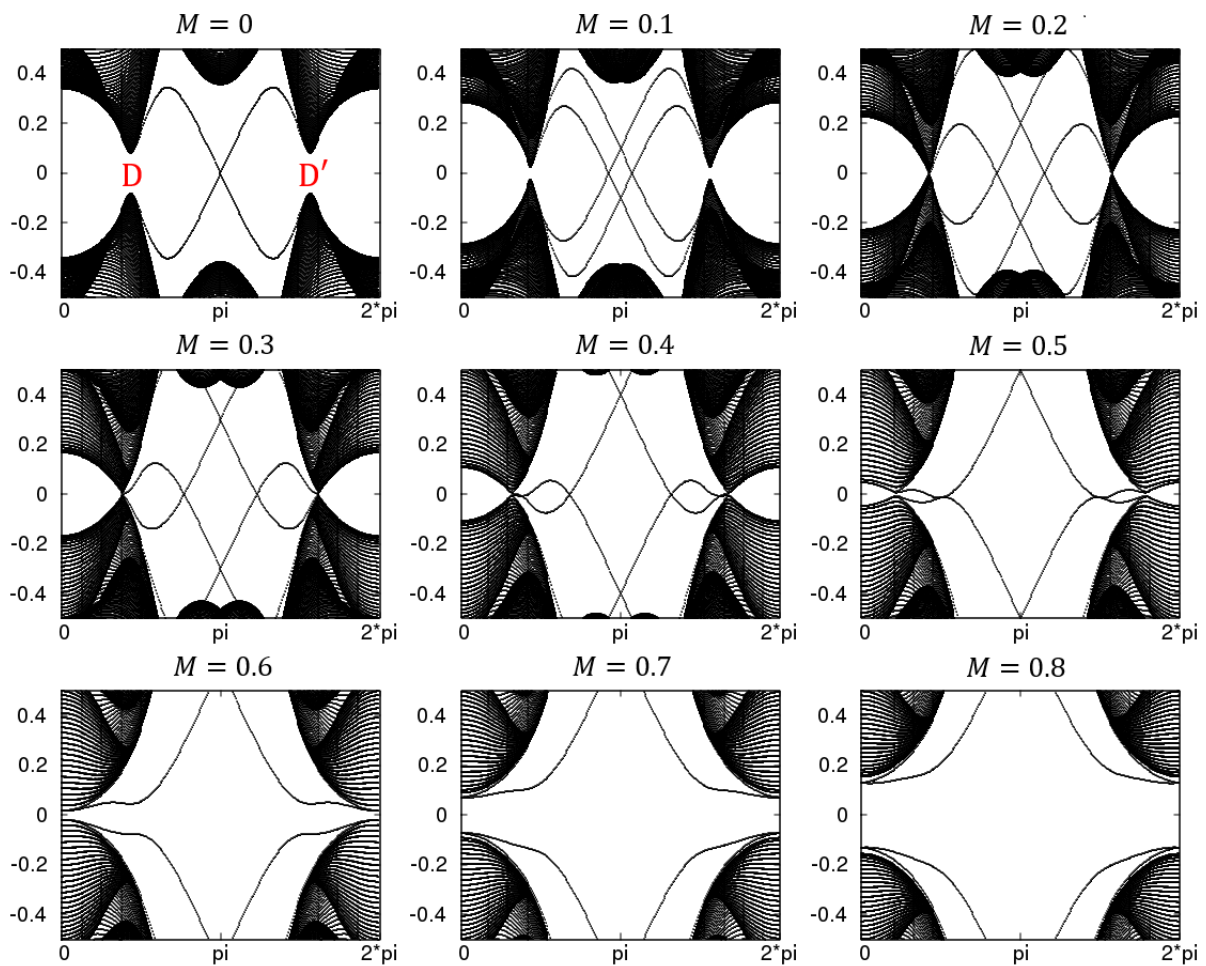


図 B.2: 各電場でのピスマス原子層のジグザグナノリボンのエネルギーバンド図。ユニットセル内の原子数は 400 とした。

C プログラム

この付録では研究に用いたプログラムの概要を述べる。保存先は `home/student/kazu/c` 以下である。

vpwitheeyD.c

バレー偏極度のエネルギーバンドギャップ依存性を調べる。プログラムを実行する前にカレントディレクトリに `data` と `result` という名前のフォルダを作っておく必要がある。

main

はじめに二分法を用いて、等高線を求めてディレクトリ/`result` に出力する。等高線は円に近似せず、トリゴナルワッピングを考慮している。求めた等高線上で線積分を行い、遷移行列要素の絶対値の 2 乗を足し合わせることでバレー偏極度を求める。

<code>double eps</code>	二分法の精度
<code>double tnum</code>	プロットする等高線の点の数
<code>double minc</code>	二分法の収束判定条件
<code>double s</code>	重なり積分
<code>double d</code>	エネルギーバンドギャップ
<code>double rhom, rhop</code>	バレー偏極度 ρ_{\pm}

prob

遷移行列要素の絶対値の 2 乗を返す。

vpwitheey.c

バレー偏極度の入射エネルギー依存性を調べる。プログラムの構造は `vpwitheeyD.c` と全く同じ。

gm2.c

バククル構造を有する系のバレー偏極度の垂直一様電場依存性を調べるプログラム。スピン軌道相互作用を考慮する。ただし、ラシュバ項は小さいものとして計算に含めていない。等エネルギー差線は円に近似している。

main

ρ_+ を `dvpp2.dat` に、 ρ_- を `dvpm2.dat` に電場 V の関数として出力する。それと同時に `intp2.dat` に $I_+[K] + I_+[K']$ を出力して、`intm2.dat` に $I_-[K] + I_-[K']$ を出力する。

(続き)

<code>double V</code>	印加する垂直一様電場の大きさ
<code>double rho</code>	バレー偏極度
<code>double gamma</code>	時間とエネルギーの不確かさ
<code>double SumK</code>	K バレーで励起する強度
<code>double SumKP</code>	K' バレーで励起する強度

```
prob(dkx,dky,V,xi,spin,sigma)
```

前半では、シリセンの4次元のハミルトニアンを Lapack の `zheev` 関数を用いて対角化し、波動関数 `CCA,CCB,CVA,CVB` を求めている。求めた波動関数を用いて、遷移行列要素の絶対値の2乗を返す。

<code>double dkx,dky</code>	K 点 K' 点からの距離
<code>int xi</code>	バレーインデックス
<code>int spin</code>	注目している電子のスピン
<code>int sigma</code>	右円偏光, 左円偏光で ± 1 をとる

eigensystemofp.c

椅子型六方格子系の擬スピン偏極度, スピン偏極度, エネルギー固有値を各電場の大きさで計算する。フェイル・スコープでとびうつり積分の値やスピン軌道相互作用の大きさを変更することができる(デフォルトでビスマス)。プログラムを実行する前にカレントディレクトリに `data` という名前のフォルダを作っておく必要がある。

```
main
```

ブリルアンゾーンの各点で椅子型六方格子系の8次元のハミルトニアン行列を各電場の大きさで対角化して、固有値を `band[bandindex]M[M].dat` に格納する。`psud[bandindex]M[M].dat` と `spin[bandindex]M[M].dat` にはそれぞれ擬スピン偏極度とスピン偏極度を格納する。

<code>double kx,ky</code>	波数
<code>double M</code>	電場の大きさ
<code>double nu[8]</code>	バンド毎のスピン偏極度
<code>double mu[8]</code>	バンド毎の擬スピン偏極度
<code>double fin</code>	メッシュの細かさ

epS

スピン軌道相互作用項 (5.39) を返す。

epR

ラシュバ項 (5.45) を返す。

次のように、出力されたファイルを Mathematica で読み込み、ListPlot3D 関数を用いることで、図 5.6 を得る。

```
B = 0.7;
band2 = Import["./data/band2M0.050.dat", "Data"];
psud2 = Import["./data/psud2M0.050.dat", "Data"];
band3 = Import["./data/band3M0.050.dat", "Data"];
psud3 = Import["./data/psud3M0.050.dat", "Data"];
band4 = Import["./data/band4M0.050.dat", "Data"];
psud4 = Import["./data/psud4M0.050.dat", "Data"];
band5 = Import["./data/band5M0.050.dat", "Data"];
psud5 = Import["./data/psud5M0.050.dat", "Data"];
fc2 = Interpolation[psud2];
fc3 = Interpolation[psud3];
fc4 = Interpolation[psud4];
fc5 = Interpolation[psud5];
O1 = ListPlot3D[band2, InterpolationOrder -> 3,
  PlotRange -> {Full, Full, {-1.1, 1.1}}, AspectRatio -> 1,
  ColorFunctionScaling -> False, AxesOrigin -> {0, 0, 0},
  AxesLabel -> {"", "", ""}, Ticks -> None, Mesh -> None,
  Boxed -> False,
  ColorFunction -> (ColorData[{"TemperatureMap", {-B, B}}][fc2[#1, #2]] &);
O2 = ListPlot3D[band3, InterpolationOrder -> 3,
  PlotRange -> {Full, Full, {-1.1, 1.1}}, AspectRatio -> 1,
  AxesLabel -> {"kx", "ky", "E"}, ColorFunctionScaling -> False,
  Mesh -> None,
  ColorFunction -> (ColorData[{"TemperatureMap", {-B, B}}][fc3[#1, #2]] &);
O3 = ListPlot3D[band4, InterpolationOrder -> 3,
  PlotRange -> {Full, Full, {-1.1, 1.1}}, AspectRatio -> 1,
  AxesLabel -> {"kx", "ky", "E"}, ColorFunctionScaling -> False,
  Mesh -> None,
  ColorFunction -> (ColorData[{"TemperatureMap", {-B, B}}][fc4[#1, #2]] &);
O4 = ListPlot3D[band5, InterpolationOrder -> 3,
  PlotRange -> {Full, Full, {-1.1, 1.1}}, AspectRatio -> 1,
  AxesLabel -> {"kx", "ky", "E"}, ColorFunctionScaling -> False,
  Mesh -> None,
  ColorFunction -> (ColorData[{"TemperatureMap", {-B, B}}][fc5[#1, #2]] &);
Show[O1, O2, O3, O4]
```

eigensystem.c

バックルした六方格子系の擬スピン偏極度, スピン偏極度, エネルギー固有値を各電場の大きさに計算する。プログラムの構造は eigensystemofp.c と全く同じ。

参考文献

- [1] W. Yao, D. Xiao, and Q. Niu, Phys. Rev. B **77**, 235406 (2008).
- [2] D. Xiao, W. Yao, and Q. Niu, Phys. Rev. Lett. **99**, 236809 (2007).
- [3] N. Zibouche, P. Philippsen, A. Kuc, and T. Heine, Phys. Rev. B **90**, 125440 (2014).
- [4] Y. C. Cheng, Q. Y. Zhang, and U. Schwingenschlögl, Phys. Rev. B **89**, 155429 (2014).
- [5] L. Zhang et al., Phys. Rev. B **90**, 195428 (2014).
- [6] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen, Science **344**, 1489 (2014).
- [7] H. Li, J. Shao, D. Yao, and G. Yang, ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 1759 (2014).
- [8] A. R. Akhmerov and C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. Lett. **98**, 157003 (2007).
- [9] M. Ezawa, Phys. Rev. B **86**, 161407(R) (2012).
- [10] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
- [11] Y. Tatsumi, K. Ghalamkari, and R. Saito, Phys. Rev. B **94**, 235408 (2016).
- [12] Y. J. Zhang, T. Oka, R. Suzuki, J. T. Ye, and Y. Iwasa, Science **344**, 725 (2014).
- [13] R. Suzuki et al., Nat. Nanotech. **9**, 611 (2014).
- [14] C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95**, 226801 (2005).
- [15] E. T. Sisakht, M. H. Zare, and F. Fazileh, Phys. Rev. B **91**, 163 (2015).
- [16] Y. Lu et al., Comput. Mater. Sci **211**, 16011 (2016).
- [17] A. Grüneis et al., Phys. Rev. B **67**, 165402 (2003).
- [18] C.-C. Liu, H. Jiang, and Y. Yao, Phys. Rev. B **84**, 195430 (2011).
- [19] M. Ezawa, New J. Phys **14**, 033003 (2012).
- [20] M. Ezawa, Motohiko Ezawa New J. Phys **14**, 033003 (2012).
- [21] F. Reis et al., Science **21**, 287 (2017).

- [22] Y. Ren, Z. Qiao, and Q. Niu, Motohiko Ezawa *New J. Phys* **16**, 115004 (2014).
- [23] E. T. Sisakht, F. Fazileh, M. H. Zare, M. Zarenia, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **94**, 085417 (2016).
- [24] R. Fei and L. Yang, *Nano Lett.* **14**(5), 2884 (2014).

発表実績

論文発表

1. Yuki Tatsumi, **Kazu Ghalamkari** and Riichiro Saito
Laser energy dependence of valley polarization in transition-metal dichalcogenides
Phys. Rev. B 94, 235408(2016)
2. **Kazu Ghalamkari**, Yuki Tatsumi and Riichiro Saito
Energy Band Gap Dependence of Valley Polarization of the Hexagonal Lattice
J. Phys. Soc. Jpn. 87, 68501(2018)

学会発表

1. ガラムカリ和, 辰巳由樹, 齋藤理一郎
遷移金属カルコゲン物質におけるバレー偏極のバンドギャップと電場依存性
日本物理学会 第72回年次大会
大阪大学 豊中キャンパス 2017年3月16日

研究会発表

1. **Kazu Ghalamkari**
Valley polarization in MoS₂ by tight binding approach
蔵王ミーティング
山形蔵王たかみや瑠璃倶楽リゾート 2016年7月21日
2. **Kazu Ghalamkari**
Valley polarization of hexagonal lattice by broken inversion symmetry
蔵王ミーティング
山形蔵王たかみや瑠璃倶楽リゾート 2017年8月10日
3. **Kazu Ghalamkari**, Yuki Tatsumi and Riichiro Saito
Valley polarization in layer material by light absorption

RIEC International Symposium on Photonics and Optical Communications
東北大学 片平キャンパス 2017年10月25日