

研究終了報告書

「ファンデルワールス結晶の対称性制御とトポロジカル非線形輸送」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：井手上 敏也

1. 研究のねらい

層間ファンデルワールス相互作用によって積層したファンデルワールス結晶の薄膜試料は、スコッチテープを用いたグラフェンの剥離方法の発見を契機として物性研究が急速に進展し、物質科学の新しい舞台として近年大きな注目を集めている。高い劈開性を利用して原子層数層の薄膜試料を得ることができ、それによって、3次元バルク試料とは異なる結晶対称性や電子状態、およびそれらを反映した特有の量子物性を探索することが可能である。加えて最近では、ファンデルワールス結晶の特徴を生かして、曲率を持ったナノ構造体を作製したり、様々なファンデルワールス結晶を任意の順番や角度で積層させて格子整合条件を必要としない2次元界面を作製したり等して、ファンデルワールス結晶ナノ試料の対称性を自在に制御することで電子バンド構造を変調し、従来では想像もしなかったような物性や機能性を発現させることができるようになってきた。本研究では、そのような特徴的手法を用いてファンデルワールス結晶ナノ試料の対称性を制御することで電子状態の幾何学的性質やトポロジーを変調し、それらを反映した量子物性を開拓することを目的とした。特に、対称性の破れを反映した量子力学的整流現象である非線形輸送現象に焦点を当てた。固体中における電子状態の幾何学的性質やトポロジーを反映した輸送現象は、これまで線形応答が精力的に研究されてきたが、非線形輸送はその自然な拡張であり、電子状態の幾何学的性質やトポロジーの詳細を調べるのに有用であると同時に、様々な量子自由度の整流性や巨大発電機能を有する新規デバイスの原理にもなり得る。しかしながら、まだ報告例も限られているため、微視的機構の解明や応答の制御・巨大化への指針、未知の非線形輸送現象の探索等、課題も多い。本研究で、ファンデルワールス結晶の特徴を生かした多彩な結晶対称性制御の手法を提案し、それら対称性制御の方法が電子状態の幾何学的性質やバンドトポロジーを制御する有用な方法であることを実証するとともに、新奇非線形輸送現象の観測と微視的機構解明を行うことで、非線形輸送の包括的理解と学理構築に取り組んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

薄膜化やヘテロ界面作製、積層角度の変化、一軸性歪み印加等の手法によって対称性を制御したファンデルワールス結晶ナノ試料において、電子状態の幾何学的性質やトポロジーを反映した非線形輸送現象である非相反伝導や光起電力効果の開拓に取り組み、ファンデルワールス結晶における様々な新奇整流現象を発見すると同時に、非線形輸送巨大化の指針を見出した。

非相反伝導の研究では、空間反転対称性の破れたファンデルワールス超伝導体であるPbTaSe₂劈開試料の常伝導相と超伝導相の両方において、磁場を印加したり磁性が存在した

りしなくても(物質の時間反転対称性が破れていなくても)結晶対称性を反映した整流現象が生じることを発見し、結晶対称性を反映した特徴的な電子散乱や量子渦-反量子渦の非対称運動によってそれら非線形輸送現象の振る舞いを半定量的に説明できることを明らかにした。これにより、時間反転対称性を持つ超伝導体においても量子力学的整流現象が生じることが明らかになるとともに、磁場下で実現する超伝導非相反伝導との包括的理解が可能となった。光起電力効果の研究では、異なる結晶対称性を有する非極性2次元物質である WSe_2 と黒リンの界面において、対称性が低下して面内方向に分極が発現し、分極を反映した巨大な光起電力効果が生じることを発見した。また、光電流の照射光エネルギー依存性を測定することで微視的機構に関して理解を深め、励起子共鳴近傍のエネルギー領域で光電流が増大することやそれよりも高エネルギー領域における非単調な振る舞いが波動関数の幾何学的性質を反映したシフト電流機構によって上手く説明できることを明らかにした。

さらに、積層角度の変化や一軸性歪み印加といった手法を駆使することでも、ファンデルワールス結晶ナノ試料の対称性の破れを創出したり制御したりできることを見出し、それらの方法によって分極を反映した光起電力効果を変調・増大できることを発見した。

これらの成果は、ファンデルワールス結晶の特徴を生かした様々な対称性制御の方法が、電子状態の幾何学的性質やそれを反映した物性を制御するのに極めて有用であることを示すとともに、非線形輸送現象が超伝導ボルテックスや励起子、格子といった多種多様な自由度と相関しており、固体中でそれらの量子力学的自由度を制御するための重要な技術になり得ることを示唆する結果である。

(2) 詳細

非相反伝導現象の研究では、空間反転対称性の破れた特徴的積層構造を持つ3回対称結晶である PbTaSe_2 に着目し、磁場印加や磁気秩序を必要としない(時間反転対称性を持つ物質で生じる)非線形輸送の開拓に取り組んだ。3回対称性を持つ結晶では、電流をアームチェア方向に流した場合には縦方向の整流現象が(図1A)、ジグザグ方向に流した場合には横方向の非線形ホール効果の発現が期待されるが(図1B)、実際に、 PbTaSe_2 劈開試料の常伝導

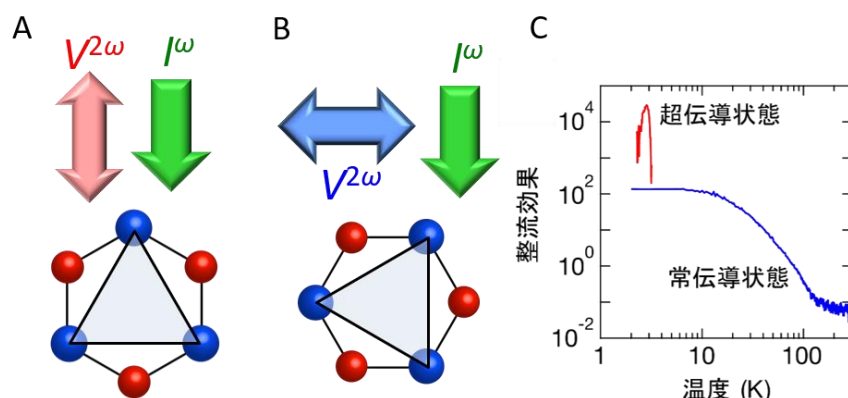


図1. 3回対称性を持つ結晶における時間反転対称下非相反伝導

電流を(A)アームチェア方向または(B)ジグザグ方向へ流した時の期待される非相反伝導

(C) PbTaSe_2 における時間反転対称下非相反伝導の温度依存性

相と超伝導相の両方において、そのような結晶の対称性から期待される方位選択制を示す非線形電圧応答の観測に成功した。非線形輸送は、常伝導相で温度低下とともに増大し、超伝

導転移近傍では大きく増大される様子が観測されたが(図1C)、これら温度依存性や非相反性の値が、結晶対称性を反映した特徴的な電子散乱や量子渦-反量子渦の非対称運動によって半定量的に説明できることを明らかにした。特に、3回対称超伝導体の量子渦-反量子渦のダイナミクスを定式化することにより、既に報告していた磁場下で生じる非相反伝導と本研究成果(無磁場下での非相反伝導)を統一的に理解できるようになると同時に、巨大超伝導整流性実現に向けての指針を明らかにすることができた。

「光起電力効果の研究」

様々な対称性制御の手法を適応することで分極が発現したファンデルワールス結晶ナノ試料において、光照射下で生じる非線形輸送(整流現象)である光起電力効果の観測とその機構解明に取り組んだ。

ヘテロ界面の研究では、異なる結晶対称性を持つ WSe_2 と黒リンを、各々が持つ鏡像面の一つが平行になるような角度で積層した界面を作製し、鏡像面の方向に分極(図2A)とそれを反した光起電力効果(図2B)が生じることを発見した。図2Cは、 WSe_2 /黒リンヘテロ界面試料の電極から離れた位置に光を照射した場合の電流電圧特性であるが、ゼロ電圧下で有限の光電流が流れていることが確認される。このようなゼロバイアス下光電流は、個々の物質単独のデバイスやヘテロ界面の鏡像面と垂直な方向には観測されないため、対称性制御による分極の発現が巨大光起電力効果の発現に本質的であることを示唆している。また、光電流の照射光エネルギー依存性を測定し、励起子共鳴近傍のエネルギー領域で光電流が増大することや観測された光電流が電子の幾何学的性質を反映したシフト電流機構によって上手く説明できることを明らかにした。このようなヘテロ界面作製を利用した対称性制御による電子の幾何学的性質の変調と光発電機能の増大は、様々な2次元物質の組み合わせに対して普遍的に適応できると考えられる。

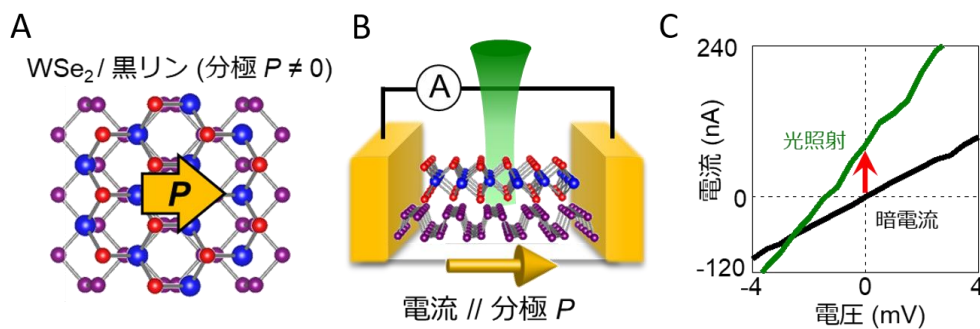


図2. (A) WSe_2 /黒リンヘテロ界面の対称性と(B)光起電力効果の模式図
(C) WSe_2 /黒リンヘテロ界面における光照射下電流-電圧特性

その後、ヘテロ界面の作製だけでなく、積層角度の変化や一軸性歪み印加といった様々な対称性制御の手法を利用することでも、ファンデルワールス結晶ナノ試料の対称性の破れを制御でき、分極や分極を反映した光起電力効果を変調・増大できることを見出した。

特に、3回回転対称性を持つ $3R\text{-MoS}_2$ に一軸性歪みを加えることで、面内に分極が生じ、分極を反映した光起電力効果が歪み印加に伴って急激に増大する様子を観測し(図3)、光起電力効果が波動関数の幾何学的性質を反映した機構によって説明できる可能性を明らかにし

た。これにより、歪みによるナノ物質の対称性制御が電子の幾何学的性質の変調や光発電機能増大に極めて効果的であることを実証した。

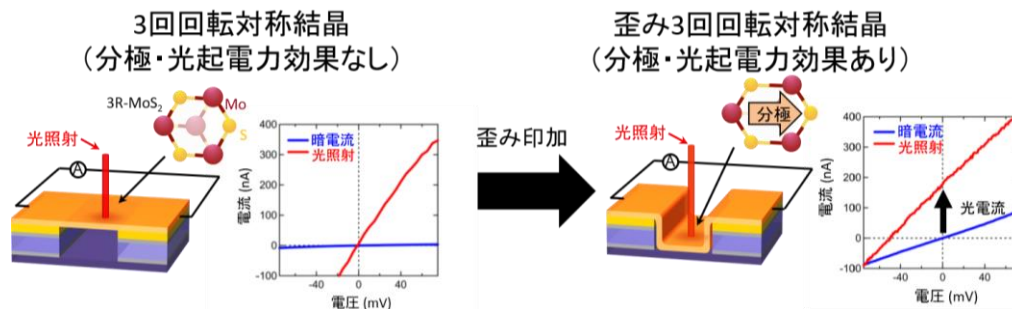


図3. 一軸性歪み印加による 3R-MoS₂ の対称性制御と光起電力効果

歪みを印加していない試料では印加電圧なしの状況下での光電流は観測されないが、歪みを印加した試料では印加電圧なしの状況下で有限の光電流が観測された。

3. 今後の展開

本研究により、ファンデルワールス結晶ナノ試料における様々な対称性制御の手法と非線形伝導現象を発見し、量子力学的な整流性や発電機能増大の原理・指針を明らかにした。今後は、物質やデバイス構造を最適化することでさらなる整流性や発電機能の増大が期待できる。また、超伝導の整流現象やシフト電流機構による光起電力効果は、散逸の極めて少ない新機能を有する超伝導素子や新原理の太陽電池素子の構築に繋がる可能性があり、今後の研究のより一層の発展が望まれる。

4. 自己評価

時間反転対称性を持つ物質(特に超伝導体)における非相反伝導の観測や、ヘテロ界面の対称性制御手法の様々な物質系における有用性の検証、非線形輸送現象の微視的機構の解明といった研究当初の目標を達成できた。特に、光起電力効果の研究においては、理論グループとの領域内共同研究が、微視的機構の解明に大きく寄与した。加えて、積層秩序や一軸性歪み印加による対称性制御といった当初想定した以上の多彩な対称性制御手法を開拓するとともに、ボルテックス、励起子、格子等の様々な量子自由度と非線形輸送現象の相関を明らかにすることができ、そのようなナノ物質の対称性制御手法を用いた様々な量子自由度の整流現象研究への展望を得ることができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10件

1. T. Akamatsu, T. Ideue, L. Zhou, Y. Dong, S. Kitamura, M. Yoshii, D. Yang, M. Onga, Y. Nakagawa, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Laurienzo, J. Huang, Z. Ye, T. Morimoto, H. Yuan, and Y. Iwasa
“A van der Waals interface that creates in-plane polarization and a spontaneous photovoltaic

effect” Science 372 , 68-72 (2021).
対称性の異なる 2 次元物質を組み合わせることにより界面内に分極を創出し、分極を反映した巨大な量子力学的光起電力効果を観測した。ナノ物質における対称性制御の新指針を提案し、それによって光発電機能を飛躍的に向上させたりできることを実証すると同時に、格子整合条件や並進対称性が破れてた準周期系においても、分極やそれを反映した物性を考察できることを示した。
2. Y. M. Itahashi, T. Ideue, S. Hoshino, C. Goto, H. Namiki, T. Sasagawa, and Y. Iwasa “Giant second harmonic transport under time-reversal symmetry in a trigonal superconductor” Nature Communications 13 , 1659 (2022).
空間反転対称性の破れた層状超伝導体である PbTaSe ₂ の常伝導相と超伝導相の両方において、磁場を印加しなくても結晶対称性を反映した新しい機構の整流現象や非線形のホール電圧が生じることを観測した。均質な固体中において、物質の時間反転対称性が破れていなくても、超伝導の整流現象が生じることを実証し、その微視的機構を明らかにすることで、磁場下で生じる整流現象との包括的な理解が可能となった。
3. Y. Dong, M. Yang, M. Yoshii, S. Matsuoka, S. Kitamura, T. Haswgawa, N. Ogawa, T. Morimoto, T. Ideue, Y. Iwasa “Giant bulk piezophotovoltaic effect in 3R-MoS ₂ ” Nature Nanotechnology, Published Online. DOI: 10.1038/s41565-022-01252-8
電気分極を持たない層状結晶である 3R-MoS ₂ に歪みを加えることにより、面内に電気分極とそれを反映した巨大な光起電力効果が発現することを発見すると同時に、歪みの大きさに伴って光起電力効果の大きさが急速に増大することや光起電力効果の振る舞いが量子力学的な機構によって説明できることを明らかにした。これにより、歪み印加による対称性制御が、電子の幾何学的性質やそれを反映した機能性の制御に極めて有用であることが示された。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・受賞

2020 年 第 14 回日本物理学会若手奨励賞

2021 年 令和3年度科学技術分野 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

2022 年 第 22 回船井学術賞

・解説記事

1. 井手上敏也

「2次元ファンデルワールス結晶界面とハイパーマテリアル」

固体物理, **56**, 663-673 (2021)

2. 井手上敏也, 板橋勇輝, 岩佐義宏

「空間反転対称性の破れた結晶における整流現象」

日本物理学会誌, **77**, 475 (2022)