



丸文研究奨励賞 受賞者

井手上 敏也

東京大学 物性研究所 准教授

ナノ物質の対称性制御による 整流効果の探求と電子機能開拓

原子層物質を舞台とした固体中の新物性創出

研究の背景

原子層物質とは、3次元の層状結晶を、粘着テープ等を用いて剥離することによって得られるような、原子数層からなる薄膜試料である。数層のグラフェン(炭素原子数層からなる原子層物質)が剥離されたことを契機として研究が進んできた物質群であり^[1]、現在では原子数層の半導体や磁性体、強誘電体、超伝導体等、様々な原子層物質が知られており、その物性が盛んに研究されている。この原子層物質の特徴は、薄膜化することで元々の3次元層状化合物とは異なる物性や機能性を発現させることができることであるが、さらに最近では、積層の自由度に着目したり、原子層物質を積層させたヘテロ界面や捻り積層界面を作製したり、原子層物質のフレキシビリティを生かして大きな歪みを印加したり、ナノチューブを含めた曲率を持つような構造に着目する等して原子層物質を制御することで、さらにユニークな物性や機能性を開拓するということが行われるようになってきた(図1)。

研究の成果

我々は近年、このような原子層物質の対称性制御を基軸とする新奇物性や機能性の開拓に取り組んできた。特に、層状物質を剥離して得られる原子層薄片試料やナノチューブ、ヘテロ界面等は対称性が低く、(半導体接合構造等を必要としない)対称性の破れを反映した特徴的非対称応答(整流効果)の発現が期待される。以下で、そのような物質が固有に示す整流効果である、非相反伝導や光起電力効果の研究に関して紹介する。

1. 空間反転対称性の破れたナノ物質における非相反伝導現象の研究

空間反転対称性が破れた均質な系において電流が固有の整流現象(非相反伝導)を示すことは、今世紀に入っていくつかの物質に関して個別に報告がなされていたが、その大きさは小さく、微視的機構に関する議論も限られていた^[2]。そのような中で、候補者は、極性を持つような特徴的積層構造を有する結晶

BiTeBrナノ試料において、極性構造を反映して分極と磁場に垂直な方向に整流性が生じることを発見した(図2 a,b,c)^[3]。また、整流性が磁場によって電子バンドが非対称に歪むことによって定量的に説明できることを明らかにし、非相反伝導現象に関して初

めて微視的な機構を解明することに成功した。これにより、非相反伝導現象が空間反転対称性のない物質の特異な電子状態を詳細に反映しており、それを特徴づける基本パラメータ(電子バンドのスピンスplitの大きさ等)を評価するプローブになり得ることが明らかになり、様々な量子物質の非相反伝導現象開拓の契機となった。

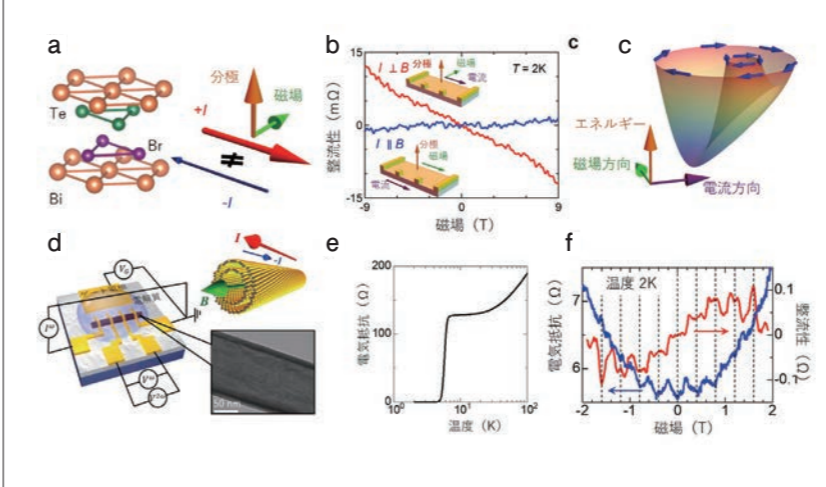
また、この非相反伝導の研究を進展させて、非相反伝導現象が様々な量子相において普遍的に生じることを見出し、特に超伝導相において巨大化されることを、電解質ゲートという手法によってキャリアドープを行ったキラルWS₂ナノチューブにおいて発見した(図2 d,e,f)^[4]。この成果は、一本のナノチューブが超伝導になったという報告であると同時に、キラリティーの超伝導輸送への影響を観測した成果である。

その後、極性SrTiO₃や正三角形の対称性を持ったMoS₂、PbTaSe₂といった空間反転の破れたナノ超伝導体において、結晶対称性を反映した超伝導ゆらぎ(超伝導秩序パラメータの振幅ゆらぎ)や超伝導ボルトックスの非対称ダイナミクス(ラチェット効果)に由来する超伝導整流現象が普遍的に生じることや磁性や磁場を必要としない新しいタイプの超伝導整流現象が生じることを明らかにした^[6]。このような超伝導の非相反伝導は、最近様々なグループによって理論的および実験的研究が大きく進展してきている。

2. 空間反転対称性の破れたナノ結晶における光起電力効果の研究

さらに、ナノ物質において、非相反伝導現象の光周波数版として理解できるバルク光起電力効果(光電場に対する整流現象)の開拓にも取り組んだ。バルク光起電力効

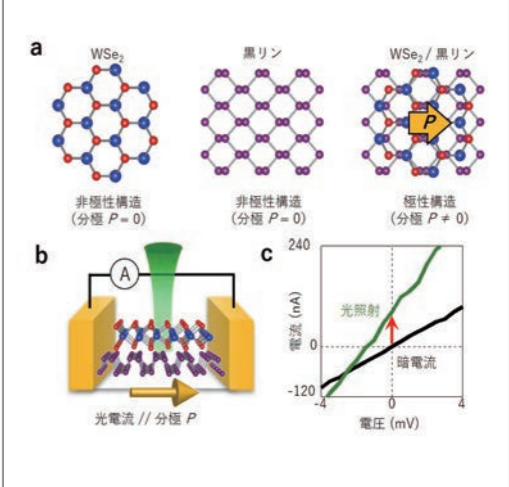
図2 ナノ物質における非相反伝導現象開拓



(a) 極性構造を持つBiTeBrにおける非相反伝導の模式図。(b) BiTeBrにおける非相反伝導の観測結果。積層(分極)方向と磁場に垂直な方向に整流効果が発現する。(c) BiTeBrにおける非相反伝導の微視的機構の模式図。磁場によって電子バンドが非対称に歪むことによって整流効果が発現する。(d) キラルWS₂ナノチューブにおける非相反伝導の模式図。(e) キャリアドープしたWS₂ナノチューブにおける超伝導の発現。(f) 超伝導転移近傍における磁気抵抗効果と非相反伝導。ナノチューブの円筒構造を反映した特徴的振動が観測される。

果は古くからバルク強誘電体で観測されてきた現象であり、様々な理論提案もなされているが、我々はナノ物質の特性を生かして積極的に対称性を制御することにより、バルク結晶にはない対称性やナノ構造とそれを反映した物性開拓が可能であるというアイデアのもと、より複雑なナノ物質へと研究対象や興味を広げてきた。例えば、3回対称性を持つ結晶(WSe₂)と2回対称性を持つ構造や結晶(黒リン)と組み合わせることにより、回転対称性が消失して面内分極が発現し、さらに分極を反映して巨大な光起電力効果が生じることを発見して、その振る舞いが光照射によって波束が量子力学的にシフトすることによって生じる光起電力効果(シフト電流機構)で上手く説明できることを明らかにした(図3)^[6]。この成果は、原子層ヘテロ界面作製による対称性制御の新指針を見出しただけでなく、それによって電子状態や物性を劇的に変調したり、光発電機能を飛躍的に向上させたりできることを実証した成果であると言える。その後も原子層物質の様々な対称性制御による光起電力効果の開拓を進め、類似界面における円偏光に依存した光電流効果や積層自由度に起因する分極を反映した光電流応答、歪みを印加した3回対称結晶における巨大光電流応答等を報告した^[7]。

図3 原子層ヘテロ界面における光起電力効果



(a) ヘテロ界面における対称性制御。正三角形の対称性と長方形の対称性を持つ異なる原子層物質のヘテロ界面では対称性が低下して分極が発現する。(b) 対称性制御したヘテロ界面における光起電力効果の模式図。(c) ヘテロ界面の光照射下電流・電圧特性。光照射下でゼロバイアス電流が流れている。

めて少ない領域で実現する超伝導の整流現象や、従来の半導体pn接合での光電流効果の理論限界を超える可能性を持つ光起電力効果の機構であるシフト電流機構等は、固体中の電荷やその他様々な量子自由度を自在に制御する上で極めて有望な機能であり、将来的に省エネルギーエレクトロニクスデバイスや新規発電手法の確立へと繋がる可能性がある。

謝辞

本研究は多くの方々のご支援・ご協力のもとに行われました。すべての共同研究者の皆様にも深く御礼申し上げます。

将来の展望

均質な物質中における整流現象は、固体中の新現象として興味を集めているだけでなく、微視的起源が散逸、電子相関、スピン構造、波動関数の幾何学/トポロジーといった現代物性科学の重要な様々な概念と関連して、その基礎学的重要性が認識されており、関連分野に刺激を与えながら固体物理学・応用物理学における注目すべきトピックスへと発展してきている。また、単一物質を用いたフィルタ機能や周波数変換、発電・光検出機能といった応用可能性の観点からも注目され、特に散逸の極

References(参考文献)

[1] K. S. Novoselov et al., Science 306, 666(2004), A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mater. 6, 183(2007), A. H. Castro Neto et al., Rev. Mod. Phys. 81, 109(2009), Q. H. Wang et al., Nat. Nanotechnol. 7, 699(2012), F. Xia et al., Nat. Photonics 8, 899(2014).
 [2] G. L. J. A. Rikken, J. Fölling, and P. Wyder, Phys. Rev. Lett. 87, 236602(2001), V. Krstić et al., J. Chem. Phys. 117, 11315(2002), G. L. J. A. Rikken and P. Wyder, Phys. Rev. Lett. 94, 016601(2005).
 [3] T. Ideue et al., Nature Physics 13, 578(2017).
 [4] F. Qin et al., Nature Communications 8, 14465(2017).
 [5] R. Wakatsuki et al., Sci. Adv. 3, e1602390(2017), Y. M. Itahashi et al., Sci. Adv. 6, eaay9120(2020), Y. M. Itahashi et al., Phys. Rev. Research 2, 023127(2020), T. Ideue et al., Phys. Rev. Research 2, 042046(R)(2020), Y. M. Itahashi et al., Nat. Commun. 13, 1659(2022), F. Liu et al., Sci. Adv. 10, eado1502(2024).
 [6] T. Akamatsu et al., Science 372, 68(2021).
 [7] D. Yang et al., Nat. Photonics 16, 469(2022), Y. Dong et al., Nat. Nanotechnol. 18, 36(2023), S. Duan et al., Nat. Nanotechnol. 18, 867(2023).

図1 原子層物質の制御と整流現象開拓の模式図

