

研究終了報告書

「極性二次元物質とそのヘテロ構造におけるバルク光起電力効果」

研究期間:2020年11月～2024年3月

研究者:張 奕勁

1. 研究のねらい

本提案では、極性構造を持つ二次元物質およびそれらの van der Waals ヘテロ構造におけるバルク光起電力効果(BPVE)の研究を行う。BPVE は物質の持つ Berry 接続と関連があるだけでなく、将来的な発電デバイスへの応用も期待される。本研究では顕微光学系を導入した低温磁場下における伝導特性測定装置を構築して基礎物性と光応答を同時かつ定量的に評価することで、BPVE の出現と結晶の基礎物性、構造・対称性との相関関係を明らかにし、デバイス応用へ向けた指針を示すことを目指す。

二次元物質は、波動関数(Bloch 関数)の幾何学的構造に由来する Berry 接続、Berry 曲率および Berry 位相に関連する物性が注目を集めている。これら新奇物性は、量子コンピューター等の省エネルギーエレクトロニクスや新機能デバイスへの応用が期待されている。本研究では特に、Berry 接続との密接な関連している BPVE に着目する。BPVE は p - n 接合に依存せずに光エネルギーを電気エネルギーに変換する効果であり、次世代のエネルギー源として注目されている。BPVE は主に極性構造を持つ物質で大きな信号が得られる。従来 BPVE は BaTiO_3 等の強誘電体を対象に研究されていたが、近年ナノ物質で初めて観測された BPVE が従来のバルク物質よりも高い効率を示したことから、今まで研究対象となっていなかった極性二次元物質の可能性が明らかになった。

本研究では、種々の極性二次元物質を用いたナノデバイスの作製と BPVE の評価を行う。バルク単結晶から取り出されたナノ結晶そのものに加えて、任意の角度で人工的に積層したツイスト van der Waals 積層構造における BPVE の評価も行う。Van der Waals 積層を用いることで、人工的に結晶構造・対称性の制御が可能となる。積層角に応じて BPVE が変化するだけでなく、積層角に依存した新奇物性が出現する可能性もある。また、測定は独自の装置を構築して行う。この装置は、低温磁場下における伝導特性の評価と同時に試料を顕微観察しながら光照射することを可能にする。個体差の大きい二次元物質の研究において定量的な評価を行う上で欠かせない装置である。

一連の研究により、結晶構造やバンドギャップといった物質毎に異なる基礎物性、および同一物質における対称性の変化が Berry 接続と BPVE に与える影響を明らかにし、高効率材料探索の指針の提案など将来的なデバイス応用へと繋げていくことを目指している。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では二次元物質を舞台に、量子輸送特性やバルク光起電力効果(BPVE)の測定を通して結晶構造の持つ対称性が物性に与える影響を明らかにするべく研究を進めてきた。具体的には以下の三つの観点から研究を進めた。

・同時測定装置の構築:詳細欄「研究テーマ A」

対称性に起因する物性は数多くあるが、Berry 位相や Berry 曲率、Berry 接続を通じて相互に関連がある場合が多いため、複数の側面を同時に評価することが必要である。特に量子輸送特性は液体ヘリウム温度や磁場印加時に顕著に出現するため、このような状況にて二次元物質の顕微測定が求められる。本研究では所望の性能を持つ測定装置を独自に設計・構築した。

・極性構造を持つ物質の開拓:「研究テーマ B」

経験的に BPVE は極性を持つ物質で大きく発現する。本研究では、極性をキーワードとしてこれまで研究されてこなかった二次元物質まで対象物質を広げた。特に、将来的な実用化を視野に入れて面直方向に BPVE を示す物質の探索を行った。様々な物質に機械的剥離法を適用したが、極性のある物質では素子化に十分な大きさの単層を得るのが非常に困難であることがわかった。その中でも、 CuInP_2S_6 では面直方向の BPVE を二次元物質で初めて観測することに成功した。

・van der Waals 積層を用いた対称性制御手法の確立「研究テーマ C」

新奇な物性を実用化するためには、その現象の大きさが十分でなければならない。しかし、物質本来の持つ性質に依存するだけでは物質探索の幅が狭くなってしまう。そこで、同一物質のまま人工的に対称性を制御することで、新たな物質探索空間を構築できるのではないかと考えた。本研究では具体的に WTe_2 を用いてツイスト二層構造を作製し、ツイスト角によって空間反転対称性とスピン分裂の人工制御に成功した。角度や層数の変化、および BPVE の測定などが今後の課題である。

総じて本研究は当初計画に沿った研究を全て達成することはできなかった。これは、長納期化や値上げによる影響、また、極性二次元物質の単層がなかなか得られなかったことに由来する。一方、研究過程で独自の装置を立ち上げたことや、当初計画とは異なる方向性での今後の展開が期待できる成果となった。

(2) 詳細

研究テーマ A「測定装置の構築」

本研究では低温磁場下において量子輸送測定と顕微測定を同時に可能にする独自の測定装置の立ち上げを行った。具体的には超伝導磁石付き無冷媒クライオスタットと光学系を載せた光学定盤を一体化させた装置である。研究期間内に完成させることはできたものの、Covid-19 や世界情勢による長納期化と値上げの影響を受け、計画よりも長い期間を要した。

2020 年のさきがけ研究開始と同時に装置の設計や各設備の手配を開始したが、中心となるクライオスタットの納品は 2022 年にずれ込んだ。また、値上げによりオプション品を削って注文したが、実際に稼働させたところ、ポンプからクライオスタットへ流れ込む振動を除去するブロックが必須であることが判明した。除振ブロックを追加購入したものの、納品が 2023 年となり、その後に光学定盤の設置と顕微観察光学系の構築を行ったため、全研究期間をかけて装置構築を行うことになった。

研究テーマ B「極性二次元物質におけるバルク光起電力効果の測定」

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)のナノチューブの BPVE を報告して以降、二次元物質を用いた BPVE の研究が盛んに行われるようになったものの、その多くは同じ TMD 物質群を対象にしたものであった。そこで本研究では、TMD 以外の新しい物質群、とりわけ、面直方向に BPVE を示す物質の開拓を進めた。TMD の場合は面内方向に BPVE が発生するが、大面積化など実用化への観点では面直方向に BPVE が発生する物質が適している。

まず初めに、面直方向に強誘電性を示す CuInP_2S_6 を用いて素子作製と BPVE の測定を行った。ミクロンスケールの二次元物質の面直方向の電気測定を行うため、グラフェンを透明電極に用いた van der Waals 積層素子(図 1a)を考案し素子作製に成功した。上下グラフェン電極間で電流-電圧(I - V)特性を評価したところ、 CuInP_2S_6 の分極反転に伴う電流ピークを観測した(図 1b)。なお、二次元物質の薄膜結晶で I - V 特性を用いて分極反転を実証したのは本研究が初めてである。また、作製した素子に光照射したところ、 CuInP_2S_6 の分極方向に依存した BPVE が観測された(図 1c)。さらに詳細に測定を行い、分極反転する BPVE が Berry 接続に由来するシフト電流に起因していることを突きとめた。

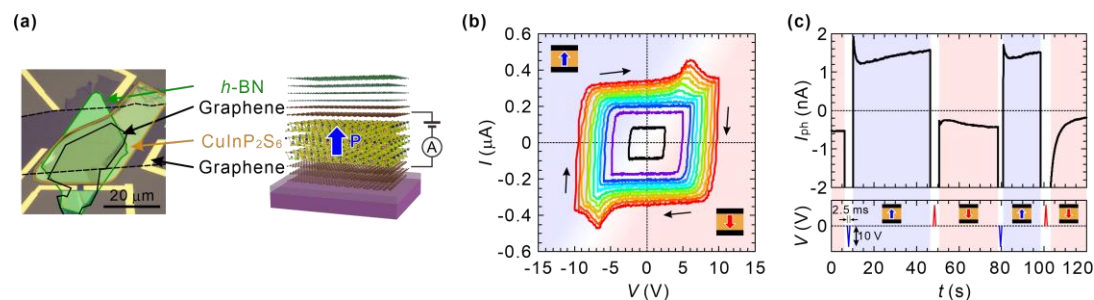


図 1: CuInP_2S_6 の分極による面直方向 BPVE の観測。(a)素子の顕微鏡写真と模式図。(b)電流-電圧特性を用いた分極反転の確認。(c) CuInP_2S_6 の分極に応じた BPVE の符号反転。

なお、本研究で用いた CuInP_2S_6 や $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ の単結晶は東工大の笹川先生に提供頂いた。

研究テーマ C「ツイスト van der Waals 積層を用いた対称性制御の実証」

当初計画では極性を持つ二次元物質単層を対象とし、ツイスト積層技術を用いて極性を制御することを想定していた。しかし、 CuInP_2S_6 や $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 、そのほか SnS 等、単層極限でも極性が期待できる様々な物質を実際に劈開してみたところ、単層の抽出が非常に困難であることが分かった。またこれらの物質は、グラフェンや TMD に比べて研究対象となるのが遅かったため、化学合成による単層の合成技術も進んでいない。そこで研究期間中に対象を WTe_2 に変更した。 WTe_2 は単層では(ほぼ)極性を持たないが、積層することによって極性が出現する(図 2a)。そこで、人工的に積層角を制御して積層することによる同一層数での対称性制御に挑戦した。

本研究ではまず、京都大学の松田先生と共同で第二高調波発生(SHG)による対称性の評価を行った。二つの WTe_2 単層の結晶方位のなす角(ツイスト角)を制御しながら van der Waals 積層を行ったところ、ツイスト角が 0° と 180° の場合で SHG の信号強度が大きく変化した(図

2a)。これは、ツイスト角を用いて二層 WTe_2 の空間反転対称性の有無を制御できたことを示している。さらに、対称性が物性に与える影響を調べるため、東京大学の石坂先生と共同で角度分解光電子分光(ARPES)を用いてツイスト二層 WTe_2 のバンド構造を観察した。図 2b のように空間反転対称性の有無とバンド分裂の有無が対応しているが、さらにバンド計算と合わせることで、ツイスト角 180° のときに見られたバンド分裂がスピン分裂に由来していることが分かった。すなわち、対称性の制御を通じてスピン分裂の出現を人工的に制御できることを示した結果である。

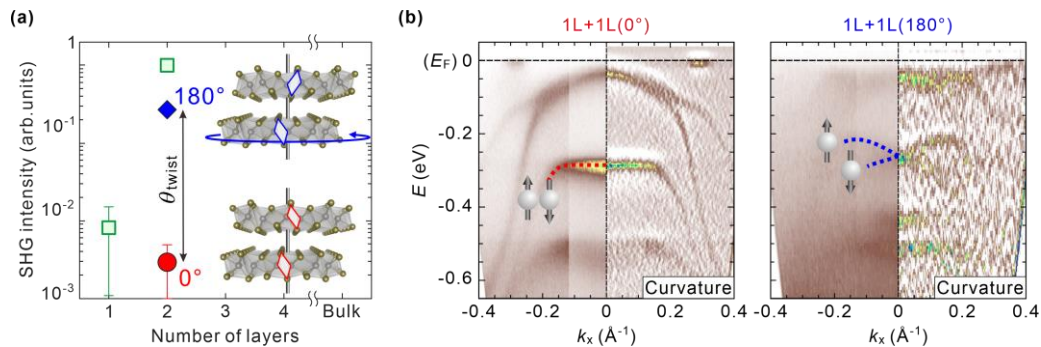


図 6: ツイスト van der Waals 積層を持ちいた二層 WTe_2 の対称性と物性の制御。
(a)天然 WTe_2 (緑)と人工ツイスト二層(赤び青)における SHG 信号強度。(b)ツイスト角によるバンド構造変調とスピン分裂の制御。

3. 今後の展開

まず BPVE に関しては、今後も様々な極性物質における BPVE の探索を進めるとともに、van der Waals 積層を利用して積層全体で対称性を下げた構造における BPVE 物質探索も進めていく予定である。また、BPVE が出現するか否か、1 か 0 かといった現在の物質探索手法から、少しずつ対称性を変化させながら BPVE の振舞いの変化を観測していく手法の構築を試みる。

ツイスト積層を用いた対称性制御の実現は、van der Waals 積層の可能性を新しく広めたものであるが、ツイスト二層 WTe_2 のバンド分散以外の物性については未開拓である。今後は、本研究で構築した独自装置を中心に、電気伝導特性や光学特性など様々な側面から物性評価を進めていくとともに、 0° 以外のツイスト角へも対象を広げていき、人工的に新奇物性を創出することを目指す。

本研究で構築した測定装置は、電気伝導特性と光学特性を同時に評価することが可能な独自装置である。低温や磁場といった特殊環境では電気伝導測定で様々な新奇物性が観測されているが、光学的なアプローチは行われていない。独自の装置を用いて、この未開拓の領域における新規物性探索を進めていく。

4. 自己評価

当初研究目標を全て達成することはできなかった。その主な理由として、

- Covid-19 や世界情勢による長納期化やコスト増により、測定装置の構築を研究期間中に完成させることができなかった

- 様々な極性二次元物質を系統的に探索することを計画していたが、機械的剥離法による単層抽出が難しく、当初計画していたほど多くの物質を探索することができなかった
- van der Waals 積層を用いた対称性制御には成功したが、ツイスト積層構造を用いた BPVE 測定まで進むことができなかった

ことが挙げられる。一方下記の点は、当初計画とは異なるもしくは無かったものであるが、研究期間を通じて臨機応変に進めていけたという点で評価できていると考えている。

- 極性二次元物質のツイスト積層を想定していたが、劈開困難であったため非極性の WTe_2 単層に対象を変更し、ツイスト角を用いた対称性制御の実証に繋げた。
- 領域会議や新たな共同研究を通じて、さがけ内外にネットワークを広げることができた。
- さがけの当初計画とは異なる新しい研究展開の方向性を複数見出すことができた。

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. Y. J. Zhang, K. Kamiya, T. Yamamoto, M. Sakano, X. Yang, S. Masubuchi, S. Okazaki, K. Shinokita, T. Chen, K. Aso, Y. Yamada-Takamura, Y. Oshima, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Matsuda, T. Sasagawa, K. Ishizaka and T. Machida. “Symmetry Engineering in Twisted Bilayer WTe_2 ” *Nano Lett.* **23**, 9280-9286 (2023).

ツイスト van der Waals 積層技術を用いて WTe_2 のツイスト二層構造を作製し、ツイスト角の制御によって空間反転対称性の制御が可能であること、また、その結果としてバンド分散に見られるスピン分裂の出現を人工制御することに成功した。二次元物質のツイスト構造ではこれまでモアレ超格子や電子相関の変調が主な研究対象であったが、対称性という新しい制御対象を提案した。

2. Y. J. Zhang, R. Taniguchi, S. Masubuchi, R. Moriya, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Sasagawa and T. Machida. “Switchable out-of-plane shift current in ferroelectric two-dimensional material CuInP_2S_6 .” *Appl. Phys. Lett.* **120**, 013103 (2022).

面直方向に分極と強誘電性を示す二次元物質 CuInP_2S_6 を用いて BPVE の研究を行った。グラフェンを透明電極として取り込んだ van der Waals 積層構造を提案し、面直方向の BPVE を二次元物質で初めて報告した。外部電場による分極反転を二次元物質で初めて電流測定により観測することにも成功し、分極反転によって BPVE の符号が反転することも示した。さらに、BPVE の起源が Berry 接続に由来するシフト電流であることも実験的に示した。

(2) 特許出願

なし。

(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)

<主要な学会発表>

- (招待講演) Y. J. Zhang, “Bulk photovoltaic effect of two-dimensional materials in polar structure”, *33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Nagoya, November 2022.
 - (招待講演) 張 奕勁、「WS₂ナノチューブにおけるバルク光起電力効果」、第69回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022年。
 - (Invited) Y. J. Zhang, “Bulk photovoltaic effect in two-dimensional materials”, *University of Cambridge - The University of Tokyo Online Workshop on Advanced Materials for Energy*, Online, 2021.
 - (招待講演) 張 奕勁、「2D ナノ物質のバルク光起電力効果」、日本太陽光発電学会 次世代太陽電池セル・モジュール分科会 第1回研究会、オンライン、2020年。
 - Y. J. Zhang, K. Kamiya, T. Yamamoto, M. Sakano, X. Yang, S. Masubuchi, S. Okazaki, K. Shinokita, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Matsuda, T. Sasagawa, K. Ishizaka, T. Machida, “Symmetry engineering in twisted bilayer WTe₂”, *The 25th International Conference on the Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS-25)*, Grenoble, France, 2023.
- (累積件数:招待講演 5 件、口頭発表 18 件、ポスター発表 3 件)

<受賞>

- 「2020 年度 研究奨励賞」、公益財団法人 高柳健次郎財団、2020 年度。
- 「第 13 回 井上リサーチアワード」、公益財団法人 井上科学振興財団、2020 年度。

<総説>

- 張 奕勁、「遷移金属カルコゲナイドナノチューブにおけるバルク光起電力効果」、*応用物理学会誌*, **91**, 91-95 (2022)。
- 井手上 敏也、岩佐 義宏、張 奕勁、秦 峰、「遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブにおける量子物性」、*固体物理*, **56**, 23-32 (2021)。

<書籍>

- 張 奕勁、「29 章 バルク光起電力効果」、*遷移金属ダイカルコゲナイドの基礎と最新動向*、シーエムシー出版 (2023)。