

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02914

研究課題名(和文)シフト電流の超高速スペクトルダイナミクス

研究課題名(英文)Ultrafast spectral dynamics of shift current

研究代表者

小川 直毅 (Ogawa, Naoki)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：30436539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：次世代省エネルギー素子の動作には非散逸電流の利用が期待されている。反転対称性の破れたバルク結晶中の光電流、「シフト電流」はその候補の一つである。本研究では、シフト電流の超高速性、低散逸性と電子系トポロジの寄与を明らかとするため、瞬時光電流から発生するテラヘルツ帯の電磁波を解析する新たな非接触/高速の光電流分光法を開発した。励起光の光子エネルギーを掃引して光励起キャリアのダイナミクスを観測することにより、電極や回路に影響されない光電流スペクトルの計測が可能となった。強誘電性半導体における実験結果は、結晶構造を基にした第一原理計算と非常に良い一致を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、古典的な電子分極から、異常ホール効果、磁気スキルミオン、トポロジカル絶縁体、ワイル半金属等の量子物質まで、様々な物質系/物理現象においてペリー位相が表舞台に出てきている。「シフト電流」は電子バンド間のペリー接続の差が直接観測にかかる興味深い物理現象であるとともに、新規太陽電池や高速の赤外光センサーへの応用も期待されている。本研究によって、新たな非接触/高速の光電流分光法の有効性ととともに、シフト電流の応答が結晶構造のみからの第一原理計算によって予測できることが示された。またフォノン等による散逸や、有限のコヒーレンスなどの存在も明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Shift current refers to the photocurrent in materials with broken inversion symmetry, originating from the spontaneous shift of electron clouds upon photoexcitation in real-space via the topological nature of the electronic bands. To unveil the ultrafast and less-dissipative natures of the shift current, we study the spectral dynamics by analyzing the THz electromagnetic waves generated from photoexcited carriers. The shift current is found to appear faster than the experimental time-resolution (~100 fs) with a tensor response to the incoming photon polarization, and shows a distinct time profile from that of the conventional optical rectification. Importantly, the experimental shift current spectra in several ferroelectric semiconductors nicely compare with those deduced by the first-principles calculations based only on the crystal structures.

研究分野：光物性

キーワード：シフト電流

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現行の太陽光発電や光センサーには、主に  $p-n$  接合等物質の界面において発生する光起電力/光電流が利用されている。これら界面では、バンドギャップを超えて励起された電子とホールが内部電界によって分離し、ドリフトや拡散によって輸送される。対して、バルク結晶中で発生する光起電力も存在し、近年、その呼称が「異常光起電力」から「シフト電流」へと変化している。シフト電流の古典描像は、光励起による電子雲重心の実空間瞬時変位であり、一種の分極電流と見ることができ、二次的非線形光学効果として定式化されており、したがって反転対称性の破れた物質中でのみ発生する。量子力学的には、ブロッホ波動関数の位相シフト、より詳しくは価電子バンドと伝導バンドのベリー接続の差に比例し、近年ではフロケ理論などを用いた理解も進んでいる [1]。シフト電流は、励起の際に時間遅れなく非散逸的に発生することがその研究初期より指摘されていたが、 $\text{BaTiO}_3$  などの強誘電体中における異常光起電力がシフト電流の理論と良い整合を示すことが分かったのはごく最近である。その発生に光子の吸収を必要とする点において非散逸電流とは言えないが、通常のドリフト電流とは異なる様々な高速/低散逸の性質を示す。また多くの物質における異常光起電力の研究が超高速レーザーの普及以前に行われたため、シフト電流の初期過程/伝搬/ダイナミクスには依然として不明な点が見受けられていた。

近年、古典的な電子分極から、異常ホール効果、磁気スキルミオン、トポロジカル絶縁体、ワイル半金属等の量子物質まで、様々な物質系/物理現象においてベリー位相の重要性が表舞台に出てきている。これらの系の非定常状態、例えば光励起下での電子運動は、その実験研究が始まったばかりと言える。軌道のトポロジーに起因した特異な電子励起、その素過程の一端を明らかにすることは、新たな物性開発とその制御に繋がると期待される。

### 2. 研究の目的

次世代省エネルギー素子の動作には非散逸電流の利用が期待されている。その候補として、超伝導電流、量子ホール状態のエッジ電流、トポロジカル量子相の表面/界面電流等が挙げられるが、いずれも低温/強磁場環境が必要などの問題が解決されていない。本研究では、室温でも発生する低散逸電流として「シフト電流」の学理を追求する。シフト電流は反転対称性の破れた物質の励起(一般には光励起)に際して発生し、その起因は電子軌道のトポロジーにある。各種強誘電体/界面/カイラル物質/マルチフェロイクス/トポロジカル物質においてシフト電流を観測し、その超高速性、低散逸性、またシフト電流によるスピン・フォノン励起等を検証するとともに、光以外の素励起により駆動されるシフト電流の探索や物質選択/制御による発生効率の最大化を目指す。

### 3. 研究の方法

シフト電流の初期過程、超高速性、低散逸性と電子系のトポロジー(ベリー位相)の寄与、またシフト電流のスピン/フォノン等素励起との結合を明らかにするため、(i) フェムト秒波長可変レーザーによる励起とテラヘルツ (THz) 波発生を介した超高速光電流分光の開発、(ii) 非接触である (i) の手法と直接回路電流測定との比較、(iii) 非局所プローブによるコヒーレンス測定、(iv) 理論予測に基づいた物質探索、を行った。計画段階では、ノンコリニア光パラメトリック増幅器の自作による 15 フェムト秒光源の使用を想定したが、広帯域 THz 発生を用いたシフト電流の計測は海外研究室が先行したため、分光、特に実験と第一原理計算のスペクトル比較を重点に置くこととした。

### 4. 研究成果

シフト電流は光学遷移そのものの時間スケールで発生するため、通常の光電流測定ではそのダイナミクスを捉えることが難しい。そこで、THz 波放射を介した超高速光電流分光を開発し、詳細なスペクトル解析を行うことにより、定量的なスペクトル計測を可能とした。この測定法では、試料に励起パルス光を照射し、発生した光電流が放出する電磁波を遠方にて定量検出し、因子解析によりシフト電流や光整流効果といった発生起因ごとに分離を行う。模式図を図 1 に示す。典型的な強誘電性半導体である  $\text{SbSI}$  と  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  を用いて分光実験を遂行したところ、通常の電極を用いた光電流測定においては、等価回路の選択、試料/電極界面のショットキー障壁、外部電流アンプや回路定数などの多様な因子により、光電流の定量評価が困難であることを確認した。これに対し、THz 波発生を用いた光電流計測ではこれら問題を回避でき、物質応

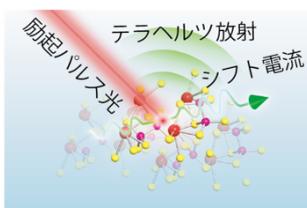


図 1. シフト電流からの THz 放射.

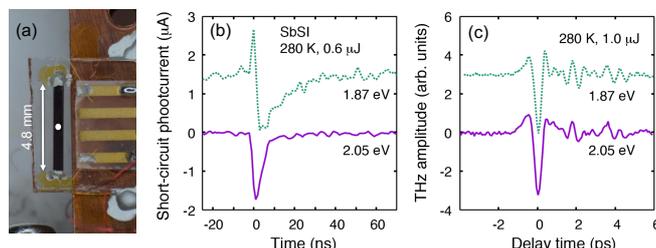


図 2.  $\text{SbSI}$  単結晶 (a) における回路光電流 (b) と THz 放射波形 (c).

答を正確に評価できることが明らかとなった。図2に蒸着 AuPd 電極を介した回路光電流と、EO サンプルング法によって検出した光電流からの THz 放射波形を示す。回路光電流測定では、ケーブルのインピーダンスやアンプの帯域制限により、そもそもキャリアダイナミクスは正確に観測できないが、さらに励起波長によつては電極効果と考えられる複雑な電流応答を示している。THz 放射分光を用いることにより定量スペクトルが観測可能となったため、第一原理計算からの二次光伝導度スペクトルとの比較を行い、両者が非常に良い一致を示すことが確認された(図3)。以上は、理化学研究所内、MPI、また MIT の理論グループとの共同研究であり、試料の結晶構造のみからシフト電流のスペクトルを予言できる体制となった。THz 波の時間波形の解析からは、サブピコ秒の時間分解能でユニットセル

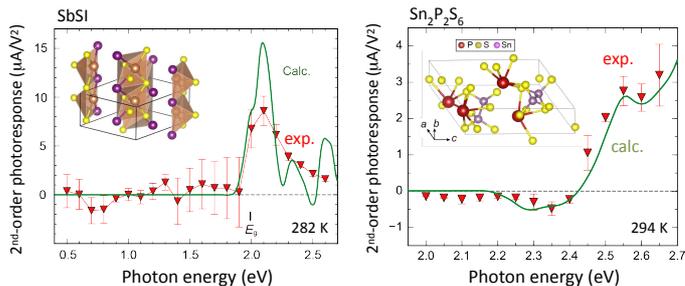


図3. シフト電流からの THz 電磁波放射の解析により求めた SbSI と  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  の光電流スペクトル. 実験結果を赤マーク、第一原理計算を緑線で示す. 定量的に良い一致を示している. エラーバーは因子解析でシフト電流と光整流効果を分離した際の不確かさを表す. inset はそれぞれの結晶構造.

中の電荷移動ダイナミクスが予測できるようになった。成果は3篇の論文[2-4]、また解説記事として掲載済である。

シフト電流の非散逸性に関連して、波動関数のコヒーレンスに起因した非局所応答が指摘されている[5]。実際、非常に絶縁性の高い SbSI 結晶の一部を集光励起しても、試料端の電極ではほぼ減衰なしに光電流が観測される。この起因としては、古典的な電荷の容量効果と波動関数の広がりによるものが予測された。そこで、非局所プローブによる光電流のコヒーレンス測定を試みた。具体的には、THz 波の EO サンプルングにおいて検出器として用いられる ZnTe 結晶位置に、試料である SbSI の 1:1 射影像を形成し、この射影像上を集光したプローブ光を空間走査することにより、試料のどの位置から THz 波が発生しているか、つまりどこに光電流が流れているかを検出するものである。

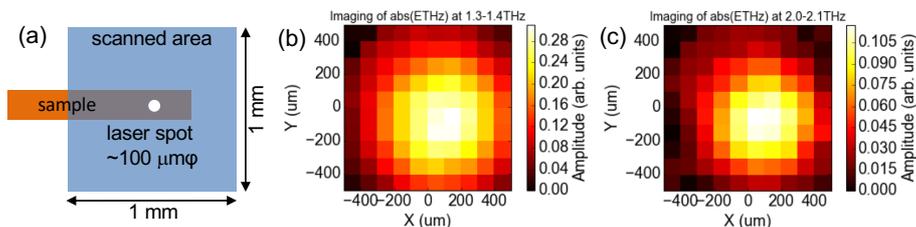


図4. シフト電流からの THz 放射の空間分布. 試料を集光パルスレーザーで励起し、EO サンプルング時に実空間イメージングを行なった。

代表的な結果を図4に示す。THz 波の周波数帯域に分解して表示を行なっているが、放射パターンはほぼ同心円であり、試料の分極方向(シフト電流の流れる方向)に依存したパターンの変化(楕円化等)は観測されず、ほぼ試料上の励起スポットのみからの THz 波発生とみなせることが明らかとなった。この原因として、回折効果により空間分解能が数 100  $\mu\text{m}$  に制限されること、また波動関数のコヒーレンスは、実際には結晶中不純物によって非常に短くなっていること、などが考えられる。結論として、ゼロバイアスの環境では、シフト電流の空間広がり検出には成功しなかった。

上記のように、絶縁体試料においては、理論と実験のシフト電流スペクトルが良い一致を示すことが明らかとなった。そこで、網羅的な第一原理計算に基づいた物質探索を行なった。計算は MPI の共同研究者によるものである(図5)。共同研究者の文献[6]に従い、理化学研究所内の合成グループとの共同研究により、カイラル物質である RhBiS 単結晶を育成した。この物質は SbSI に比して 10 倍以上のシフト電流発生が期待され、予備実験の光第二高調波発生においても大きな非線形効果が確認された。しかし、0.5 eV 程度のバンドギャップを有する半導体と期待されたものの、欠陥や不純物に起因すると考えられる自然ドーピングにより、試料は金属的な伝導を示し、回路測定では光電流を検出することができなかった。試料中カイラルドメインの影響も考えられる。実励起を介した THz 発生は有意であることから、金属的な試料におけるシフト電流の発生とそこからの電力の取り出しには、もう一段の工夫が必要になると考えられる。

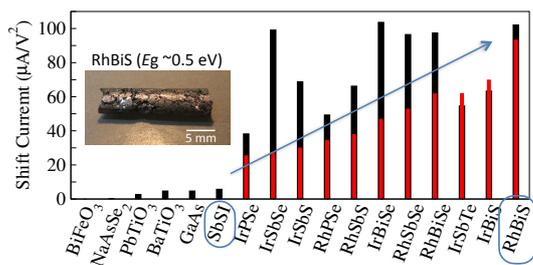


図5. 各種強誘電体、カイラル物質におけるシフト電流発生理論予測(文献[6]より引用). 合成した RhBiS 結晶の写真を inset に示す. 線の細太はスピ軌道相互作用の有無.

THz 放射分光によるシフト電流のダイナミクス測定においては、そのバンド内緩和にフォノンの寄与が見受けられた。また  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  においては同時にコヒーレントフォノンの励起も確認されている。特に後者の励起とシフト電流の関係については、より詳細な実験検討が必要と考えられる。スピン偏極した電子状態を有する物質系では、シフト励起による高速スピン流の発生が予測されており、さらに Weyl 電子系では線形分散の交点におけるベリー位相の発散により、大きなシフト電流の発生が期待されている。そこで TaAs,  $\text{MoTe}_2$ , また PbSnTe 系合金についても光電流計測を行なった。いずれの試料系においても大きな光第二高調波発生が確認され、これは THz 波発生も有意であることを示している。特に合金系試料においては、中赤外光励起の回路光電流測定において、0.1 eV 付近のスペクトルに複数のピーク構造を有する自発光電流が観測され、現在、第一原理理論計算との比較を進めている。

<引用文献>

- [1] T. Morimoto and N. Nagaosa, *Sci. Adv.* **2**, e1501524 (2016).
- [2] N. Ogawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **96**, 241203(R) (2017).
- [3] M. Sotome *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116**, 1929 (2019).
- [4] M. Sotome *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 151101 (2019).
- [5] H. Ishizuka and N. Nagaosa, *New. J. Phys.* **19**, 033015 (2017).
- [6] Y. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 245206 (2019).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakamura M., Hatada H., Kaneko Y., Ogawa N., Sotome M., Tokura Y., Kawasaki M.	4. 巻 116
2. 論文標題 Non-local photocurrent in a ferroelectric semiconductor SbSI under local photoexcitation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 122902 ~ 122902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0001524	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 小川直毅, 五月女真人, 中村優男, 森本高裕	4. 巻 75. 3
2. 論文標題 "光起電力の新しい量子力学的描像「シフト電流」"	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 154~159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sotome M., Nakamura M., Fujioka J., Ogino M., Kaneko Y., Morimoto T., Zhang Y., Kawasaki M., Nagaosa N., Tokura Y., Ogawa N.	4. 巻 114
2. 論文標題 Ultrafast spectroscopy of shift-current in ferroelectric semiconductor Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 151101 ~ 151101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5087960	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sotome M., Nakamura M., Fujioka J., Ogino M., Kaneko Y., Morimoto T., Zhang Y., Kawasaki M., Nagaosa N., Tokura Y., Ogawa N.	4. 巻 116
2. 論文標題 Spectral dynamics of shift current in ferroelectric semiconductor SbSI	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 1929 ~ 1933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.1802427116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakamura M., Hatada H., Kaneko Y., Ogawa N., Tokura Y., Kawasaki M.	4. 巻 113
2. 論文標題 Impact of electrodes on the extraction of shift current from a ferroelectric semiconductor SbSI	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 232901 ~ 232901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5055692	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Ogawa, M. Sotome, Y. Kaneko, M. Ogino and Y. Tokura	4. 巻 96
2. 論文標題 Shift current in the ferroelectric semiconductor SbSI	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 241203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.94.241203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Nakamura, S. Horiuchi, F. Kagawa, N. Ogawa, T. Kurumaji, Y. Tokura, and M. Kawasaki	4. 巻 8
2. 論文標題 Shift current photovoltaic effect in a ferroelectric charge-transfer complex	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 281
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-017-00250-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 小川直毅
2. 発表標題 光物性に現れる非相反
3. 学会等名 山田研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Nonreciprocal responses in photodynamics
3. 学会等名 APW2019 & Tsinghua-RIKEN-KITS Joint Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Optical spectroscopy with Berry phase
3. 学会等名 The seventh RIKEN-NCTU Symposium on Physical and Chemical Sciences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小川直毅
2. 発表標題 トポロジカル物質における光電流
3. 学会等名 第43回日本磁気学会学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Optical spectroscopy with Berry phase
3. 学会等名 CEMS Symposium on Emergent Quantum Materials
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Ultrafast photocurrent in ferroelectrics & topological insulators
3. 学会等名 6th RIKEN-NCTU Symposium on Physical and Chemical Sciences / CEMS International Workshop on Supermolecular Chemistry and Functional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Photovoltaic effect in topological insulators
3. 学会等名 One-Day, Symposium on Spintronic Properties of Graphene and Related 2D Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Ultrafast spectroscopy of shift current
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting on Modern Ferroelectrics 2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Topological shift current in ferroelectrics
3. 学会等名 12th Japan-Korea Conference on Ferroelectricss (JKC-FE12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川直毅
2. 発表標題 強誘電体・トポロジカル絶縁体の光電流物性
3. 学会等名 産総研ー理研 第4回量子技術イノベーションコアWorkshop
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川直毅
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体におけるスピン偏極光電流
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 五月女真人
2. 発表標題 強誘電性半導体におけるサブピコ秒シフト電流ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Directional photocontrol of electron/spin
3. 学会等名 The 5th RIKEN-NCTU Symposium on Physical and Chemical Sciences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Topological shift current in ferroelectric semiconductor
3. 学会等名 CEMS-Tsinghua-Asia Pacific Workshop (APW) Join Workshop "Highlights of condensed matter physics" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Directional photocontrol of electron & spin
3. 学会等名 CEMS Symposium on Trends in Condensed Matter Physics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N. Ogawa
2. 発表標題 Photocurrent generation from topology and Berry phase
3. 学会等名 6th International Conference on Photoinduced Phase Transitions (PIPT6) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	五月女 真人  (Sotome Masato)  (40783999)	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員    (82401)	