

2次元物質の物理



研究ノート

越 野 幹 人*

Physics of two-dimensional materials

Key Words : two-dimensional material, graphene, transition metal dichalcogenides

はじめに

最近では2次元というと、現実世界に対比してアニメや漫画の世界のことを指すことも多いようであるが、近年物質科学において「2次元物質」が一つの大きな潮流となっている。2次元物質とは、簡単に言えば原子が平面上に並んだ膜状の物質のことである。多くの2次元物質は層状物質の1層のみを何らかの方法で取り出して作られる。驚くべきことに、1層の物質は母体となる3次元の層状物質と大きく異なる性質を持つ。本稿では2次元物質のもつ不思議な物理的性質のいくつかを紹介したい。

炭素の2次元物質：グラフェン

最もよく知られた2次元物質はおそらくグラフェンであろう。グラフェンは炭素原子が蜂の巣格子に並んだ2次元結晶である[図1(a)]。グラフェンの母体となるのがグラファイト(黒鉛)で、グラフェンが積み重なった層状構造をとる。層と層の間は弱いファンデルワールス力で結びついているので、外からの物理的な力で比較的簡単に剥離する。マンチェスター大学のノボセロフとガイムは、セロテープでグラファイトの結晶を剥がすことを繰り返して、原子1層のグラフェンを作ることに初めて成功した¹⁾。

グラファイト自体は大昔から知られている物質で、物性物理としての近代的な研究も20世紀より盛んに行われた。その知り尽くされているはずのグラファイトを1層だけ取り出して、何か新しいことがあるのかと疑問に思うかもしれない。実は、1層のグラフェンと積層したグラファイトでは、その中の電子の性質に決定的な違いがある。一般に固体の中の電子は、原子核から来るポテンシャルの影響で、本来の質量とは別の有効的な質量をもつ。グラフェンの電子の有効質量は、なんと正確にゼロである²⁾。すなわち、この粒子はあたかも光のように、決して止まることなくいつも同じ速さで走り続けるしかないのである。一方で、積層したグラファイトの質量はゼロではない有限の値を持つ。どこまで薄くすればゼロになるかといえば、それは1層である。2層のグラフェンで既に質量はゼロでなくなってしまう³⁾。質量ゼロの粒子は1層のグラフェンのみが持つ特別な性質である。

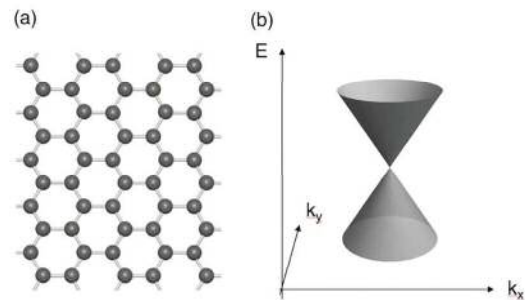


図1 (a) グラフェンの原子構造と (b) 低エネルギーのバンド構造



* Mikito KOSHINO

1975年6月生
東京大学大学院理学系研究科 物理学専攻博士課程修了(2003年)
現在、大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻 教授 博士(理学) 物性理論
TEL : 06-6850-5742
E-mail : koshino@phys.sci.osaka-u.ac.jp

質量ゼロというのは具体的にはバンド構造の性質に現れる。通常のバンド構造はエネルギーと波数(運動量に当たる)が2次関数として $E = p^2/2m$ の形で近似され、この m が有効質量となる。一方でグラフェンの低バンド構造は図1(b)の様な円錐構造を

取り、エネルギーと波数が1次関数になっている。この構造は相対論的量子力学におけるディラックフェルミオンの質量ゼロの極限と等価であり、それが質量ゼロと呼ばれる所以である。

質量ゼロの電子は様々な異常な物性をもたらす。まず電子が止まらないため、電気が非常に流れやすい。室温におけるグラフェンの電子のスピードはシリコンの100倍に達する。また電子が動きやすいことに起因して、熱伝導も非常によいことが知られる。また別の面白い性質として、巨大な反磁性が挙げられる。反磁性とは、外から磁石を近づけるとその磁場を避けようとして反発する性質のことである。反磁性自体はありふれた性質であり、例えば水もほんの少しだけ反磁性をもっている。一方でグラフェン質量ゼロの相対論的粒子はこの反磁性の大きさが極めて大きい。不純物のない理想的なグラフェンは、温度ゼロで帯磁率が負の無限大になることを示すことができる。

以上は基礎物理からみたグラフェンの特徴であるが、応用分野においてもグラフェンは大いに注目を集めている。グラフェンは非常に良い電気伝導性を持つ一方、ほぼ透明でかつ自由に曲げられる。この性質を用いて、透明導電膜やフレキシブル・デバイスへの応用が盛んに研究されている。また電子デバイス以外にも、軽くて丈夫な性質を利用した超軽量材料、優れた熱伝導性を利用した放熱材、単位質量あたりの表面積が大きいことを利用したスーパーキャパシタ（電気二重層コンデンサ）、表面の分子吸着を利用したセンサー、またコーティング材料など、様々な用途が考えられている。一方で、高品質のグラフェンを大量に製造する技術はまだ発展途上であり、産業レベルでグラフェンが幅広く使われるようになるにはもう少し時間がかかるかもしれない。

遷移金属カルコゲナイド

2次元物質はグラフェン以外にも多数存在する。層状の3次元物質から1層だけを取り出すことができれば、2次元物質になる。グラフェンに次いで盛んに研究されるようになった2次元物質が遷移金属カルコゲナイドである。化学式 MX_2 で表され、ここでMはMo（モリブデン）やW（タングステン）などの遷移金属元素、XはS（硫黄）、Se（セレン）、

Te（テルル）などのカルコゲン元素である。層状物質であり、これもまた剥離によって1層にすることができる。1層だけ取り出すと図2(a)のような原子構造を持つ。上から見るとグラフェン同様に六角格子を組み、MとXが交互に並ぶ。但しXは層と垂直方向に2つ並ぶ2階建ての構造を取る。遷移金属カルコゲナイド自体は古くから知られた物質である。代表的な二硫化モリブデン MoS_2 は潤滑剤としての用途があり、エンジンオイルやグリースの添加物として使われる安価な材料である。一方で、この物質もまたグラファイトと同様に、1層にすると全く違う物理が現れるのである。

積層した3次元の遷移金属カルコゲナイドは間接ギャップ半導体であることが知られている。間接ギャップ半導体とは、伝導帯の底と価電子帯の頂上異なる運動量に存在するような半導体のことで、電子とホールが再結合するには運動量のやり取りが必要となるため、フォノン（格子振動）などを介してのみ起こる。これと対をなすのは直接ギャップ半導体で、伝導バンドの底と価電子バンドの頂上同じ運動量にあり、この場合電子とホールは光子を放出して再結合することが可能である⁴⁾。つまり直接ギャップ半導体は光るが、間接ギャップ半導体はほとんど光らない。ここで面白いのは、積層した3次元の MoS_2 は間接ギャップなのに、単層の MoS_2 は直接ギャップ半導体になるということである。つまり、本来光らなかつたのが1層にすることで光る半導体になってしまったというわけである。

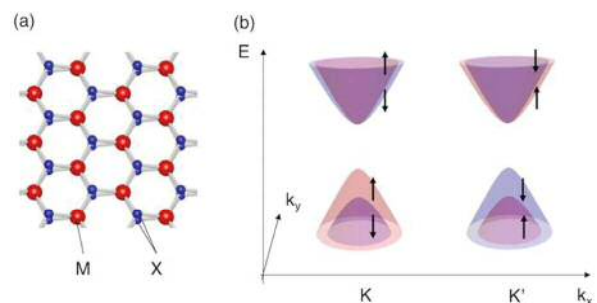


図2 (a) 遷移金属カルコゲナイド MX_2 の原子構造と (b) K, K' 点付近のバンド構造の模式図。赤、青はそれぞれスピン上、下のバンドを表す。

遷移金属カルコゲナイドのもう一つの大きな特徴は、重い遷移金属原子に起因する大きなスピン軌道相互作用である。1層の遷移金属カルコゲナイドは図

2(b)のようにバンドがスピン上とスピン下で分裂する。波数空間上のK, K'と呼ばれる点で似たような構造を持つが、スピン分裂は逆向きである。実はこのことによって、電子のスピンと軌道運動が結びついた興味深い現象が生じる。その代表的なもの一つはスピンホール効果と呼ばれる現象で、電場をかけて電子を駆動すると、上スピンと下スピンの電子は進行方向に対して左右逆向きに振り分けられる⁵⁾。通常のホール効果は磁場中において電子とホールが進行方向に対して左右逆向きに振り分けられる現象であるが、スピンホール効果はそのスピン版ということになる。但し、遷移金属カルコゲナイドでのスピンホール効果は磁場を印加する必要はない。バンド上で定義される幾何学的位相「ベリー位相」が磁場の役割をして電子の軌道を曲げるのである。K付近のバンドとK'付近のバンドが正負逆のベリー位相を持つこと、かつKとK'が逆向きのスピンと対応している事によって、スピンホール効果が発生するのである。

スピン軌道相互作用は重い遷移金属原子に起因するので、これらの話は何も単層である必要はないような気がする。しかし2層になると実はスピン分裂もスピンホール効果も消失する。なぜなら、2層では空間反転対称性が存在し、スピン上下のエネルギー準位の縮退が強制されるからである。よってこれもまた単層特有の現象である。

複合2次元物質

2次元物質は3次元物質と異なり、本体が外界に露出しているので、すぐそばに別の物質が接しているとそこから大きな影響を受けてしまう。しかしそれを逆手に取れば、他の物質との組合せによって単独ではありえなかったような新しい効果を引き出す可能性もある。たとえば鉄系超伝導体の一つである鉄セレン(FeSe)は、FeとSeからなる2次元的なネットワークが積層する単純な層状構造であり、10K程度の超伝導転移温度を持つ。このFeSeを、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)という絶縁体の基板の上に1層だけコーティングした系をつくると、その超伝導転移温度はなんと約60Kまで上がることが報告されている⁶⁾。転移温度の上昇の原因は、SrTiO₃と接したことによる電荷移動や、SrTiO₃のフォノ

ンによる寄与の可能性が考えられている。いずれにしても2次元物質と他の物質との組合せという方向性は、より高い転移温度を持つ超伝導物質を見つけるのに役に立つ可能性がある。

今回話題にした物質の他にも2次元物質がまだまだたくさんある。代表的なものでは黒リン(P)、六方晶窒化ホウ素(hBN)、NbSe₂などの超伝導体、電荷密度波を生ずるTaS₂といった層状物質から、その2次元版が作られ、その特有の性質が盛んに調べられている。またこれらの各種2次元物質を部品として、ブロックのように組合せて、新たな物性や機能を持たせる試みも広く行われるようになった。その組合せは無限大であり、全てが調べつくされるのは相当の時間を要するかも知れないが、近い将来全く予想もしない新しい現象がでてくるかもしれない。

参考文献

- 1) “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* 438, 197 (2005).
- 2) “Theory of Electronic States and Transport in Carbon Nanotubes”, T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* 74, 777 (2005).
- 3) “Orbital diamagnetism in multilayer graphenes: Systematic study with the effective mass approximation”, M. Koshino and T. Ando, *Phys. Rev. B* 76, 085425 (2007).
- 4) “Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity”, Kin Fai Mak, Keliang He, Jie Shan and Tony F. Heinz, *Nat. Nanotech.* 7, 494 (2012).
- 5) “Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS₂ and Other Group-VI Dichalcogenides”, Di Xiao, Gui-Bin Liu, Wanxiang Feng, Xiaodong Xu, and Wang Yao, *Phys. Rev. Lett.* 108, 196802 (2012).
- 6) “Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65K in single-layer FeSe films”, S. He, et al, *Nat. Mater.* 12, 605 (2013).