

# 光起電力の新しい量子力学的描像「シフト電流」

小川直毅

〈理化学研究所創発物性科学研究センター/科学技術振興機構さきがけ naoki.ogawa@riken.jp〉

五月女真人

〈理化学研究所創発物性科学研究センター masato.sotome@riken.jp〉

中村優男

〈理化学研究所創発物性科学研究センター/科学技術振興機構さきがけ masao.nakamura@riken.jp〉

森本高裕

〈東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 morimoto@ap.t.u-tokyo.ac.jp〉

光起電力は現代社会に欠かすことのできない応用物性であり、太陽電池から各種光センサーまで広く利用されている。その歴史は長く、半導体  $p$ - $n$  接合やショットキー接合に代表される“界面”の光起電力は180年ほど前から知られている。

一方、1960年前後に空間反転対称性の破れた“バルク結晶”における光起電力が見出され、古典描像では説明できない大きさの起電力と励起波長/偏光依存性を示すことから「異常光起電力効果」と呼ばれてきた。

近年、我々の理解が進み、この異常光起電力の起因が、光励起に際した電子雲の実空間変位（シフト）であることが明らかとなったため、「シフト電流」へと改称されつつある。

物質中の電子による誘電分極は、現代的な観点では、波動関数の量子力学的位相（ベリー位相）により表現される。シフト電流はその光学遷移前後の変化に対応し、始状態（価電子帯）と終状態（伝導帯）のベリー位相の差によって発生していると捉えることができる。このベリー位相差は、理論的に電子雲重心の実空間シフトと同義であり、光学遷移の時間スケールで光電流が駆動されることになる。

最近私たちは、各種強誘電体で観測される光電流が、主にシフト電流に起因していることを、分光実験と理論計算の比較により明らかにした。

通常、光起電力や光電流は試料に金属の電極を用意して配線を行い、増幅器等の電

子回路を介して、オシロスコープや電圧/電流計で計測されている。しかし、シフト電流の本質的な高速性により、そのダイナミクスを明らかにするためには別の実験手法が必要となる。

反転対称性の破れた試料にパルス光を照射した際には、パルス状のシフト電流が発生し、この短時間の電荷運動は電磁波を放射する。この電磁波を定量的に検出することにより、電極や測定回路に依存しない、非接触での超高速光電流測定が可能となる。これはテラヘルツ放射分光と呼ばれる計測法の一種である。

また近年では、バンド構造の第一原理計算からシフト電流の励起スペクトルが定量的に予測できるようになっている。これら実験と計算を比較することにより、シフト電流の励起ダイナミクス、またベリー位相への依存性が理解できるようになってきた。

シフト電流は一種の分極電流であり、指向性を持ち、ボルツマン輸送理論で記述される通常の散逸電流とは質的に異なった性質を示す。量子力学的位相が観測値に現れるという点も興味深い。シフト電流は電流源とみなすことも可能であり、発生する起電力の大きさは試料の内部抵抗の関数となるため、物質のバンドギャップには制限されない。その超高速性、さらには赤外波長域での高効率光検出法としてなど、シフト電流は基礎/応用両面から大きな注目を集めている。

## —Keywords—

### シフト電流：

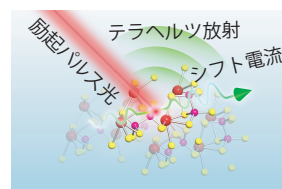
物質の光励起に際して、電子雲の重心が実空間シフトすることにより発生する電流。その起因は光励起に伴うベリー位相変化にある。

### ベリー位相：

物質中の電子を記述するブロッホ波動関数が示す幾何学的位相。異常ホール効果や誘電分極などの起因になる。

### テラヘルツ放射分光：

サブピコ秒のパルス光を試料に照射し、発生したテラヘルツ周波数領域の電磁波を検出する分光法。光電流、光整流効果、相転移など、幾つかの放射機構が知られている。



## 1. はじめに

物質に光を照射するとほぼ必ず電流が流れる。そのメカニズムは多様であり<sup>1, 2)</sup>、現行のシリコンやバルクヘテロ接合太陽電池に代表される界面を介した光起電力、電子とホール拡散長の違いに起因したデンバー効果、不均一に加熱されることによる熱起電力など、初見では見分けがつかないことが多い。現実には、ほとんどの場合でその効果は小さく、太陽光やオフィスの照明下で身の回りのものを触っても、光電流や光起電力を感じることはない。

界面における光起電力は、1839年にベクレルによって、電解液と電極のショットキー接合において発見された。その後1950年代に半導体の $p$ - $n$ 接合を用いた太陽電池が発明され、現在では我々の生活に欠かせないエネルギー源の一つとなっている。これら界面では、半導体の価電子帯から伝導帯に電子が光励起され、内部電界によって電子と価電子帯のホールが空間的に分離し、拡散/ドリフトによって電極に到達することによって光電流や光起電力が検出される。この場合、光起電力の起源は界面を構成する物質のフェルミエネルギー差で生じる内部電界であるため、起電力はバンドギャップ以下に制限され、光電流の向き(正負)が反転することは原理的に起こらない。

これとは別に、1960年頃から、様々な強誘電体結晶において光起電力が報告されはじめた。その特徴は、(i) 界面ではなく、バルク結晶中で発生する、(ii) 試料のバンドギャップより格段に大きな起電力が得られる、ことであり、「バルク光起電力効果」や「異常光起電力効果」と呼ばれてきた。その異常性が際立つ例として $\text{BaTiO}_3$ を挙げる<sup>3)</sup>。強誘電相においてバンドギャップを超えるエネルギーの光を照射することにより、自発分極に平行に(無バイアス下で)光電流が発生する。その電流の向きは入射光の偏光を90度回すと反転し、また光子エネルギー(波長)の変化によっても反転する。これは強誘電体の残留内部電界などでは全く説明できない現象である。

$\text{BaTiO}_3$ における異常光起電力は、2012年にRappeらの第一原理計算によって、波動関数の量子力学的位相に起因した「シフト電流」であることが示された<sup>4)</sup>。シフト電流は、一般に反転対称性の破れた物質中で、電子のバンド間光学遷移にともなって発生する高速の電流である。また一種の分極電流であるため、キャリアのドリフトや拡散に依存する界面での光起電力効果に対して、その発生段階での散逸は少ない。最近では、通常は電流を運ばないエキシトンによるシフト電流<sup>5)</sup>やシフト励起によるスピン流の発生<sup>6)</sup>などの理論予測、赤外域での高効率光電変換への期待、またベリー位相のあらわなトポロジカル絶縁体<sup>7)</sup>やワイル半金属<sup>8)</sup>においてシフト電流が報告されるなど、さらなる注目を集めている。

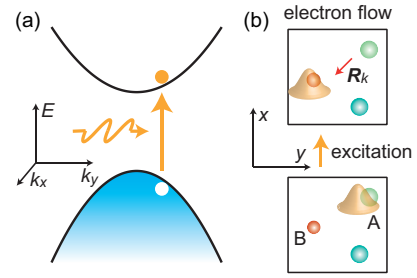


図1 シフト電流発生の様式図。(a) 波数空間でのバンド間光学遷移。(b) 価電子帯トップ、伝導帯ボトムがそれぞれA原子、B原子の軌道からなる場合、実空間では電子雲の重心が移動する。系の反転対称性が破れているとその方向に指向性が生まれ、移動の向きと距離はベリー接続を用いたシフトベクトル  $\mathbf{R}_k$  で表現することができる。

## 2. 誘電分極とシフト電流

現代的な分極理論 (Modern Theory of Polarization) において、電子の誘電分極はブロッホ波動関数の示す量子力学的位相 (ベリー位相) によって記述され<sup>9)</sup>、

$$P_{ele} = e \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{a}_v(\mathbf{k}) \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $\mathbf{a}_n(\mathbf{k}) = -i \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle$  はベリー接続と呼ばれる量である。 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  はバンド  $n$  のブロッホ波動関数  $\psi_n = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  においてユニットセルで周期的な部分であり、バンドの添え字  $v$  は価電子帯を表す。BZはブリルアンゾーンである。ベリー接続の定義式は、 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  の波数  $\mathbf{k}$  に関する微分の期待値であるが、 $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{k}$  の正準共役関係から、これは実効的に座標  $\mathbf{r}$  の期待値をユニットセル内で測っていると捉えることができる。つまりベリー接続はユニットセル内で電子雲の重心位置を表すものであり、これを価電子帯のすべての状態について足し上げることで誘電分極をえることができる、というのが式(1)の意味である。このように、電子分極はブロッホ波動関数の幾何学と結びついており、同様な幾何学的起源をもつ電流応答としては、異常ホール効果が知られている<sup>10)</sup>。

さて、物質中で電子分極が変化すると分極電流が流れる。シフト電流は、電子のバンド間光学遷移にともなって、ユニットセル内での電子雲の重心位置が変化することによって発生する一種の分極電流である。入射光が  $\alpha$  方向に偏光している場合、シフト電流の表式は

$$\mathbf{J} = \frac{2\pi e^3 |E_\alpha|^2}{\hbar^2 \omega^2} \int_{BZ} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} |v_{vc}|^2 \mathbf{R}_k \delta(\omega_{cv} - \omega), \quad (2)$$

$$\mathbf{R}_k = \nabla_{\mathbf{k}} \phi_{vc} + \mathbf{a}_v - \mathbf{a}_c, \quad (3)$$

で与えられる<sup>4, 11, 12, 13)</sup>。ここで、 $E_\alpha$  は入射光の電場、 $\hbar\omega$  は光子のエネルギー、 $v_{vc} = \langle u_v | \hat{v}_\alpha | u_c \rangle$  は光学遷移の行列要素、 $\hbar\omega_{cv} = \epsilon_c - \epsilon_v$  は伝導帯と価電子帯のエネルギー差である(添え字  $c$  は伝導帯を表す)。特に、 $\mathbf{R}_k$  が光励起に伴う電子雲実空間シフトの距離と方向を表しており、シフトベクトルと呼ばれる(図1(b))。シフトベクトルは価電子帯と伝

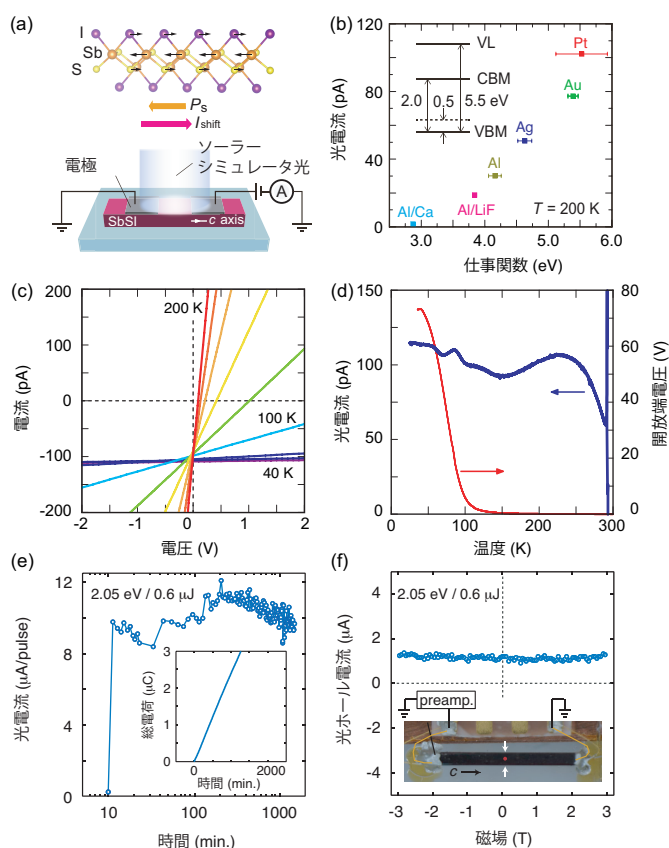


図2 強誘電性半導体 SbSI で観測される光電流. (a) 結晶構造の模式図と  $c$  軸方向への強誘電変位, また CW 光照射の際の実験配置. 光は電極間すべての領域に照射されている. (b) 光電流の電極仕事関数依存性. (c) ソーラシミュレータ光照射下での  $I$ - $V$  特性と (d) 光電流/開放端電圧の温度依存性. (e) サブピコ秒のパルス光源 (1 kHz) と広帯域アンプを用いた光電流測定 (260 K). 光は試料の中央部に集光されている. 時刻 10 min. より照射を開始し, 発生電流の時間積分を行うと, 試料中に蓄積された分極電荷 (0.1  $\mu\text{C}$  以下) を大きく超える (挿入図). (f) パルス光照射下でのホール電流測定. 写真は実際の試料単結晶 (長さ約 5 mm) で, 光照射スポット (赤丸) とホール電極位置 (白矢印) が例示してある. オフセット ( $\sim 1.4 \mu\text{A}$ ) は電極の非対称性によるもの. (c) 以外は全て無バイアス下での測定である.

導帯のベリー接続の差  $a_v - a_c$  を含み, 第一項 ( $\phi_{vc}$  は  $v_{vc}$  の位相) はシフトベクトルのゲージ普遍性を保証する項である. 式 (2) より, シフト電流の発生には, 光学遷移に関与するバンド間のベリー接続が重要な意味を持つことがわかる. したがって, シフト電流は「量子力学的位相」が直接観測量に現れる興味深い現象と言える. この表式を用いると, 第一原理計算から求めた物質のバンド構造をもとに, シフト電流を定量的に計算することができる<sup>4, 14, 15</sup>). また, 従来, シフト電流は摂動論を用いて導出されてきたが, 周期的に駆動された非平衡定常状態を記述するフロッケ理論を用いることで, 光の電場  $E$  に関する非摂動効果まで取り込んだ形でシフト電流の表式を導くことができる<sup>13</sup>). 具体的には, 式 (1) に  $\Gamma/\sqrt{(eEa)^2 + \Gamma^2}$  (ここで  $\Gamma$  は散乱強度,  $a$  は  $v_{vc}$  に関係する長さの次元をもつ量) という形の補正項があらわれる. これは, シフト電流の入射光強度 ( $|E|^2$ ) 依存性が  $J \sim E^2$  から  $J \sim E$  へとクロスオーバーすることを示している. フロッケ理論を用いると様々な拡張が可能になり,

例えばエキシトンのシフト電流<sup>5)</sup> やシフト電流の  $I$ - $V$  特性, ショットノイズ<sup>16)</sup> などを記述することができる. さらに最近では, シフト電流の概念をスピン流に拡張したシフトスピン流が提案されている<sup>17)</sup>.

### 3. 強誘電性半導体における光電流

我々はまず, 室温付近で強誘電性を示し, かつ可視光領域にバンドギャップを持つ強誘電性半導体 SbSI の単結晶を用いて, 連続光照射によるシフト電流の検出を行なった<sup>18, 19)</sup>. 図 2(a) の模式図に示すように, SbSI は  $c$  軸方向につながった共有結合の一次元鎖構造を持ち, 292 K 以下で  $c$  軸方向に自発分極が発生して強誘電性を示す. この分極軸に沿って電極を配置し, 電極間全ての領域に光を照射して発生する光電流を測定した. 分極方向に対するシフト電流の向き (正負) は, 光学遷移に関与するバンドのベリー位相の詳細に依存し, 前述のように, 物質によっては励起波長や偏光方向によって電流が反転することが知られている<sup>4)</sup>. SbSI の場合は, 実験波長の範囲で, 常に分極に対して逆向きに流れるシフト電流が観測された. 電極材料の仕事関数を系統的に変えてシフト電流を測定した結果, 試料-電極間にショットキー障壁が存在すると, シフト電流を打ち消す還電流が発生し, シフト電流の取出し効率が大幅に低下することがわかった (図 2(b)). 最適化した電極材料 (Pt) を用いると, 強誘電相において温度依存性の小さい一定のシフト電流が観測された (図 2(c)(d)). 対して, 図 2(c) の電流-電圧曲線の傾きからわかるように, キャリアの移動度は 4 桁もの大きな温度変化をしている. この温度依存性の違いは, シフト電流が移動度の影響を受けないトポロジカル電流であることを示している. 一方で, 開放端電圧は移動度が小さくなるほど大きくなり, 低温ではバンドギャップ ( $\sim 2$  eV) の数 10 倍もの巨大な値が観測されている (図 2(d)). 以上のように, 試料-電極界面の障壁を低減し, かつ光を電極間全域に照射することで, シフト電流の持つ低散逸性が露わになった.

連続光を用いた場合, シフト電流の正確な評価には電極の最適化が必要であるが, パルス光を用いるとこの問題を低減することができる<sup>18)</sup>. サブピコ秒のパルス光で励起された光電流は, 試料-電極間の障壁がもたらすキャパシタンスを透過するため, 電極の仕事関数の影響を受けにくい. パルス光を用いて評価した光電流を図 2(e)(f) に示す. ここでは, 光を試料に繰り返し照射することにより, 取り出される電荷が試料に蓄えられた分極電荷を大きく超えること (つまり, 試料の分極を破壊しているわけではないこと), また光電流が磁場下においても大きなホール効果を示さないこと, が見てとれる. 以上はいずれもシフト電流の特徴と考えられている<sup>2)</sup>. ただし, 誘電体 (例えば  $\text{SrTiO}_3$ ) における光ホール効果は比較的小さいこと<sup>20)</sup> などから, 決定的な証拠とは言えない. また電流を外部電場で駆動していないため, 通常のホール測定とは大きく異なる点に注意が必要である.

図 2(e)(f) ではパルス光を試料中央に集光して照射しているが、光のスポットを試料上で走査しても、場所によらずほぼ一様な大きさのシフト電流が観測される<sup>18)</sup>。電極間にバイアス電場を印加した場合には状況が変わり、光励起キャリアのドリフト電流が重畳するため、電極近傍で顕著に増大する“光伝導現象”が観測されはじめる<sup>18, 21)</sup>。

#### 4. シフト電流のテラヘルツ放射分光

シフト電流は、電子の光学遷移にともなう本質的に高速の現象である。したがって、その本来の姿を観測するためには、全光の高速分光が有効となる。ここではテラヘルツ放射分光を紹介する<sup>22)</sup>。パルス光が試料中にシフト電流を励起すると、この電子（荷電粒子）の運動自体が電磁波を放射する。サブピコ秒のレーザー光を用いた場合には、テラヘルツ帯の電磁波が発生し、これを検出/波形解析することにより、試料中の電流ダイナミクスが再現できる。その時間分解能はフェムト秒のスケールに迫っており<sup>7)</sup>、電子回路等の外部因子に依存しない光電流の評価が可能となっている。

図 3 にシフト電流からのテラヘルツ放射の例を示す。テラヘルツ放射は強誘電相のみで見られ、その強度は試料の電子分極に比例する<sup>23, 24)</sup>。試料のバンドギャップに比べて、励起光子エネルギーが大きい場合にはシフト電流が、また小さい場合には光整流効果という別の機構（詳細は次節で述べる）から電磁波が放射され、これらはその電場の時間波形の違いによって区別することが可能である（図 3(b)）。第一原理計算から求めたシフト電流の励起スペクトル（光電流感受率）は、実験結果の傾向をよく再現する（図 3(c)）。これは、現在、結晶構造さえわかっているならば、シフト電流の大きさを正確に予測できることを意味している。

#### 5. 光電流ダイナミクス

放射テラヘルツ波形と電流ダイナミクスの関係について述べる。試料のバンドギャップに比べて励起光子エネルギーが小さい場合には、電子のバンド間遷移は発生しない。しかし、光の電場は原子周辺の電子雲を歪ませるため、反転対称性の破れた物質中においては、入射レーザーパルスの強度包絡線に比例する光整流（OR, 2 次の非線形光学効果の一つ）が発生する（図 4(a)）。この光整流による誘起分極  $P_{OR}$  の時間変化は過渡電流（ $j_{OR} = dP_{OR}/dt$ ）として電磁波を放射する。これに対し、光吸収によって電子雲重心の空間変位を含んだ実励起状態が生じると、シフト電流  $J$  が発生し、同様に電磁波を放射する。こちらは光励起による電流そのものの発生（Eq. (2)）であり、入射レーザーパルスの強度包絡線に沿って立ち上がるが、光電場の消失に際して、励起状態の緩和により逆方向の電流が流れる（図 4(a)）。

光整流においては、励起光電場がなくなると状態は元に戻り、実電流は流れない。シフト電流も、光励起状態から高速かつ散逸無しに基底状態に戻れば、逆向きの電流が同量

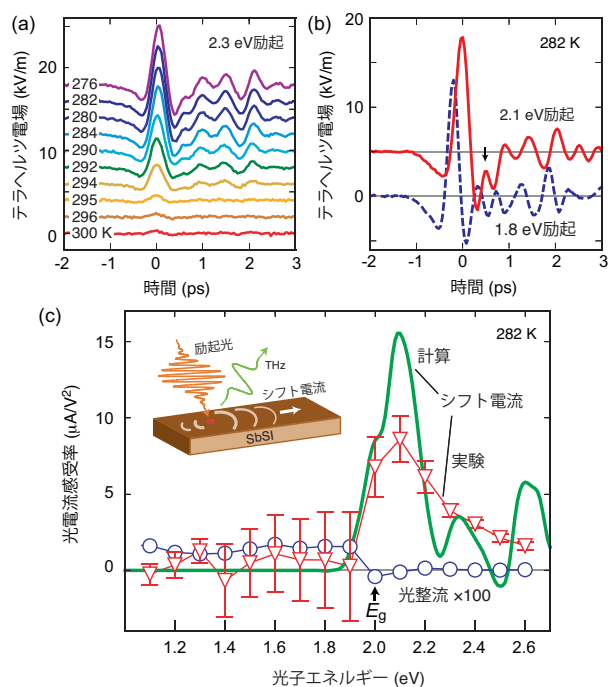


図 3 SbSI における、テラヘルツ放射を用いた光電流分光。(a) テラヘルツ放射の試料温度依存性。強誘電相 ( $\leq 295$  K) 以下においてシフト電流が励起され、テラヘルツ電磁波の放射が見られる。(b) バンドギャップの上下に対応する光子エネルギー (2.1 eV/1.8 eV) で励起した際のテラヘルツ波形。2.1 eV での励起では、ピークの時間遅れとともに 0.5 ピコ秒付近に dip が現れ (矢印)、光励起キャリアのダイナミクスに変化があることがわかる。励起光侵入長と放射有効発生長の違いにより、シフト電流からのテラヘルツ放射は試料表面近傍から発生するのにに対し、光整流起因のものは 100 倍程度深い試料内部からの信号が積算されるため、一見大きく観測される。(c) 光電流感受率の励起光子エネルギー依存性。バンドギャップ ( $E_g$ ) を超える励起光に対して光整流効果が減少し、シフト電流が成長する。第一原理計算からのスペクトル (実線) と定量的に良い一致を示す。

生じるため、正味の電流は発生しないと予想される。しかし現実の系では、多くの場合で励起状態の寿命はピコ秒より長く、さらにフォノン等の散乱により電子雲の状態は励起中に変化し、電荷が隣のサイトに移動したり、元のサイトに戻ったりする複雑な変化が生じる。ここで注意すべきは、今回の測定の観測周波数が 0.5~3 THz 程度に限られている点である（実験手法としての限界ではない<sup>7)</sup>）。例えば、光励起状態の寿命がこの範囲を超える場合には、遅い緩和過程を見逃すことになり、光電流の総量は大きく評価されてしまう。現実には、試料に電極をつけて電荷を取り出さない場合、十分に長時間に渡って積分した電流は電荷保存の観点からゼロになるはずである（ここではトラップ準位による蓄積現象などは議論しない）。つまり、テラヘルツ放射による光電流計測で定量性を議論するには、系のダイナミクスが観測周波数域に収まっている必要がある。電極と電子回路を用いた光電流測定にも有限の周波数応答が存在するため、両者の比較にも特に注意が必要である。

以上を念頭においた上で、シフト電流は、光励起による電子雲の瞬時空間変位と、散乱や時間遅れをともなった脱励起としてモデル化することができる<sup>7, 23)</sup>。バンド間実励起に際しては、現実の系では、常に有限の散乱や時間遅れ（応答

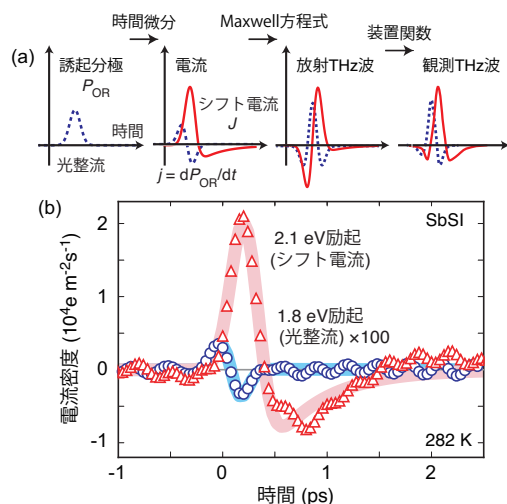


図 4 (a) シフト電流と光整流効果の時間発展。シフト電流は「電流」として発生し、その時間発展が放射テラヘルツ波となる。観測される波形はこれに装置関数がかかったものである。光整流は光誘起の分極として発生し、その時間微分が電流となるため、シフト電流とは異なった放射テラヘルツ波形を示す。(b) 観測テラヘルツ波形から求めた試料中の光電流ダイナミクス。背景の太線は、緩和時間を仮定したモデル計算からのフィッティング。細かな振動は実験系の制限による。

関数の虚部)が存在するため、時間積分しても有限の電流が残ることになる(図 4(a))。したがって、観測されたテラヘルツ波形を装置関数で補正した上で Maxwell 方程式を解くことにより、試料中の光電流ダイナミクスを再現することができる(図 4(b))。実験結果から再現されたシフト電流と光整流のダイナミクスは、モデル計算と良い一致を示している。以上は、光学分光によって、ユニットセル中の電子雲の動きを実時間で追跡できる可能性を示していると言える(図 1(b))。また、2 節で議論したとおり、シフト電流に特徴的な入射光強度依存性も実験から確認することができ<sup>23, 24)</sup>、偏光解析からは光電流感受率のテンソル性も明らかとなった。

## 6. おわりに

シフト電流は一種の分極電流であり、指向性を持ち、ボルツマン輸送理論で記述される通常の散逸電流とは質的に異なる。初期の理論では、シフト電流の励起過程のみが議論されており<sup>11)</sup>、緩和や脱励起は最近になって考慮されるようになった。シフト電流の励起はほぼ非散逸であるが、有限の電荷を隣接サイトに輸送するには、フォノン等による等方的な散乱を受ける必要がある。定常光励起においては、光子による電子(ホール)のシフト励起と散乱、脱励起が繰り返され、定常の光電流として検出されることになる。また前節で議論したとおり、試料電子系ダイナミクスや散乱の詳細により、テラヘルツ放射による光電流計測と通常の電極/電子回路によるものでは異なる周波数領域の応答が観測にかかることがあり、加えて光整流効果はバンドギャップより上でも有限であることから、これらの弁別にも注意すべきである(図 4(b))。

我々は、シフト電流機構による光電変換の更なる効率向上を目指して、大きなシフト電流発生能を持つ物質の開拓も行っている。シフト電流はベリー位相に由来する電子分極と密接に関係しており、大きな電子分極を持つ物質ではその増大が期待される。実際、電子型の有機強誘電体であるテトラシアフルバレン(TTF)-クロラニル(CA)において、既報物質中で最大のシフト電流発生性能指数を得ている。また、TTF-CA は光学ギャップが 0.5 eV 程度と小さいため、可視までの広い波長領域でシフト電流応答が得られている<sup>21)</sup>。光励起に際して大きなベリー位相差を示す物質としては、反転対称性の破れたワイル半金属等も有望であり、実際に TaAs などにおいて中赤外波長領域で巨大な光電流が報告されつつある<sup>8)</sup>。以上のように、シフト電流の研究は広範な無機/有機物質群に展開されており、今後、高効率の光電変換や高速広帯域光センサー等のデバイス応用が可能になると期待されている。

本研究の共同研究者である十倉好紀、永長直人、川崎雅司(理研/東大)、金子良夫(理研)、藤岡淳(筑波大)、荻野慎子(東大)、Y. Zhang(MPI/IFW/MIT)の各氏(敬称略)にこの場を借りて御礼申し上げます。また本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金(18K14155, 18H03676, 24224009, 16H00981, 17H02914)、科学技術振興機構さきがけ(JP-MJPR16R5, JPMJPR15R5, JPMJPR17I3)、CREST(JP-MJCR16F1)、the U.S. Department of Energy(DE-AC02-05CH11231)、German Research Foundation(SFB 1143)の補助を受けて行われました。

## 参考文献

- 1) R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids* (Wiley, 1960).
- 2) B. I. Sturman and V. M. Fridkin, *The Photovoltaic and Photo-refractive Effects in Noncentrosymmetric Materials* (Breach Science Publishers, 1992).
- 3) W. T. H. Koch et al., *Ferroelectrics* **13**, 305 (1976).
- 4) S. M. Young and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 116601 (2012).
- 5) T. Morimoto and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **94**, 035117 (2016).
- 6) K. W. Kim, T. Morimoto and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **95**, 035134 (2017).
- 7) L. Braun et al., *Nature Commun.* **7**, 13259 (2016).
- 8) G. B. Osterhoudt et al., *Nature Mater.* **18**, 471 (2019).
- 9) R. Resta and D. Vanderbilt, *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, Topics in Applied Physics, **105**, (Springer, 2007).
- 10) 永長直人, 固体電子論におけるベリー位相, 日本物理学会誌 59 号, 520 (2004).
- 11) R. von Baltz and W. Kraut, *Phys. Rev. B* **23**, 5590 (1981).
- 12) J. E. Sipe and A. I. Shkrebtii, *Phys. Rev. B* **61**, 5337 (2000).
- 13) T. Morimoto and N. Nagaosa, *Sci. Adv.* **2**, e1501524 (2016).
- 14) A. M. Cook et al., *Nature Commun.* **8**, 14176 (2017).
- 15) Y. Zhang et al., *Phys. Rev. B* **97**, 241118 (2018).
- 16) T. Morimoto et al., *Phys. Rev. Lett.* **121**, 267401 (2018).
- 17) H. Ishizuka and M. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 197702 (2019).
- 18) N. Ogawa et al., *Phys. Rev. B* **96**, 241203(R) (2017).
- 19) M. Nakamura et al., *Appl. Phys. Lett.* **113**, 232901 (2018).
- 20) H. Yasunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 1035 (1968).

- 21) M. Nakamura et al., Nature Commun. **8**, 281 (2017).
- 22) 貴田徳明, 宮本辰也, 岡本博 フェムト秒レーザーパルス励起によるテラヘルツ波放射とその物性研究への応用, 日本物理学会誌 74号, 314 (2019).
- 23) M. Sotome et al., Proc. Natl. Acad. Sci. **116**, 1929 (2019).
- 24) M. Sotome et al., Appl. Phys. Lett. **114**, 151101 (2019).

(2019 年 11 月 8 日原稿受付)

## **Shift current: Quantum mechanical picture of the bulk photovoltaic effect**

**Naoki Ogawa, Masato Sotome, Masao Nakamura, and Takahiro Morimoto**

abstract: When a photon induces an interband transition in a solid, the excited electron(hole) experiences a spatial shift if the crystal lacks an inversion symmetry, leading to a generation of directional photocurrent. This phenomenon has been known as bulk or anomalous photovoltaic effect for years, and is recently reformulated with the viewpoint of quantum mechanics as the change in the geometrical phase upon photoexcitation. It is also predicted that this so-called shift current of electron(hole) can be less-dissipative and ultrafast. We demonstrate the emergence of shift current in several organic and inorganic ferroelectrics by using extensive optical spectroscopies, whose excitation spectra nicely compared to the ones from first-principles band calculations.