



二次元物質における量子力学的光起電力効果 を用いた発電デバイスの研究

張 奕勁

東京大学 生産技術研究所 基礎系部門

概要

「持続可能な社会」を実現するためには、半永久的に存在し続け安全でかつクリーンなエネルギー源が必要不可欠である。その最適解が太陽光発電であることは普遍的に認識されているものの、既存の太陽光発電メカニズムでは現在のエネルギー消費量の増大に追いつくことはできない。そこで私は、次世代の太陽光発電メカニズムとして注目されているバルク光起電力効果に着目している。バルク光起電力効果は物質中の電子が示す量子力学的な現象を利用して発電を行う。グラフェンに代表される二次元物質は昨今様々な分野で注目を集めているが、近年その一つであるWS₂において巨大なバルク光起電力効果を発見したことで、二次元物質におけるバルク光起電力効果の研究という新しい研究分野を開拓した。本研究では、黎明期にあるこの研究分野をさらに加速させるため、従来の物質探索を超えてデバイス応用へと繋げる道筋を探った。

1, 背景

太陽光発電の更なる普及を妨げている要因の一つとして、既存太陽光発電素子における太陽光から電気へのエネルギー変換効率が挙げられる。現在の発電素子は、*p-n* 接合のような異なる物質の界面に生じる「光起電力効果」を用いて発電している(図 1a)。この場合、太陽光エネルギーのうち最大でも約 30%しか電気エネルギーに変換することができない[1]。どのような物質であっても界面さえ形成すれば光起電力効果は発生するため早くより物質探索が進められ、既にこの限界効率に近い太陽光

発電素子を実現している。言い換えると、今後効率が飛躍的に増加することは期待できない。一方、日々の生活におけるエネルギー消費量は、量子コンピューターや宇宙旅行など、飛躍的に増加する一途である。従って、日々の暮らしの発展を進めながら持続可能な社会を実現するには、太陽光発電の基本メカニズムを一から見直す必要がある。

光起電力効果の効率上限を突破できる可能性がある現象として近年注目されているのが、「バルク光起電力効果(Bulk photovoltaic effect; BPVE)」である(図 1b)。この現象は界面のない

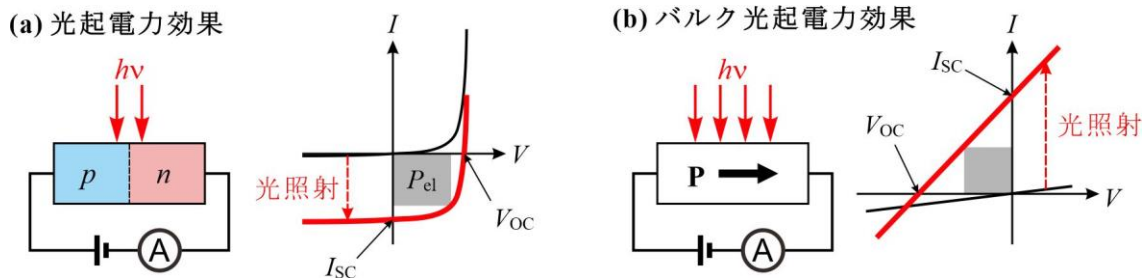


図 1: 光から電気へのエネルギー変換メカニズム。(a)従来の光起電力効果。VocとIscはそれぞれ開放電圧と短絡電流。灰色の領域が生成された電気エネルギー(P_{el})の最大量に相当する。(b)バルク光起電力効果。Pは極性の向きを表す。

物質で発現し、微視的には「シフト電流」と呼ばれる量子力学的な効果によって光エネルギーが電気エネルギーに変換される[2]。変換効率に理論上限が存在しないというのが特徴であるものの、空間反転対称性が破れかつ「極性」を持つ特定の対称性を満たす物質でしか発現しない。そのため、長らく BaTiO₃ のような強誘電体だけがその研究対象であったが、強誘電体の示す変換効率は極めて小さく市販素子への応用は未だなされていない。しかし近年、二次元物質 WS₂ においてその対称性を制御することで巨大な BPVE が観測され、かつ従来の強誘電性を超える変換効率が示唆されたことから[3]、BPVE が改めて注目を集めている。

現在様々な二次元物質やそれらの組み合わせを用いて高効率 BPVE 材料の探索が進められているが、単なる物質探索に留まらずよりデバイス応用を見据え、

- ・面直方向発電素子の実現
 - ・同一物質における対称性制御手法の確立
- の二点に着目して本研究を行った。

2. 面直方向バルク光起電力素子の実現

WS₂ やそれに続く二次元物質を用いた研究では、二次元物質の面内方向に発生する BPVE が研究対象であった(図 2a)。これは、注目された二次元物質が面内方向の極性を持っていること及び二次元物質研究で一般的に用いられている素子作製手法と面内方向用の素子構造の相性が良いためである。一方この構造は、電

(a) 面内方向の起電力 (b) 面直方向の起電力

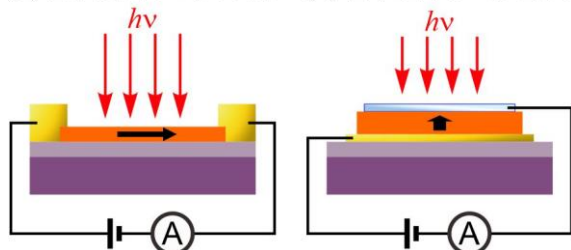


図 2: 素子構造の模式図。(a)二次元物質の研究で一般的な面内素子。(b)太陽光発電素子に適した面直素子。

極や配線の存在のため大面積化や集積化が必須となるデバイス応用とは相性が悪い。デバイス応用を考える上では、発電を行う二次元物質の面積を大きくすることが好ましい。そのため、面直方向に電流を発生させつつ二次元物質の上下に電極を配置する必要がある(図 2b)。実際、既存の太陽光発電素子も面直方向に電流を取り出す素子構造となっている。

前節で述べた通り BPVE の発現は物質の対称性と深くかかわっている。そこで私は面直方向の BPVE 素子を実現するため、全く新しい二次元物質 CuInP₂S₆ に着目した(図 3a)。CuInP₂S₆ 単層内において Cu 原子が上下方向に偏って存在することで、面直方向に極性を持つ。二次元物質は機械的剝離法を用いて基板上に作製されるが[4]、その場合、電子線描画装置等を

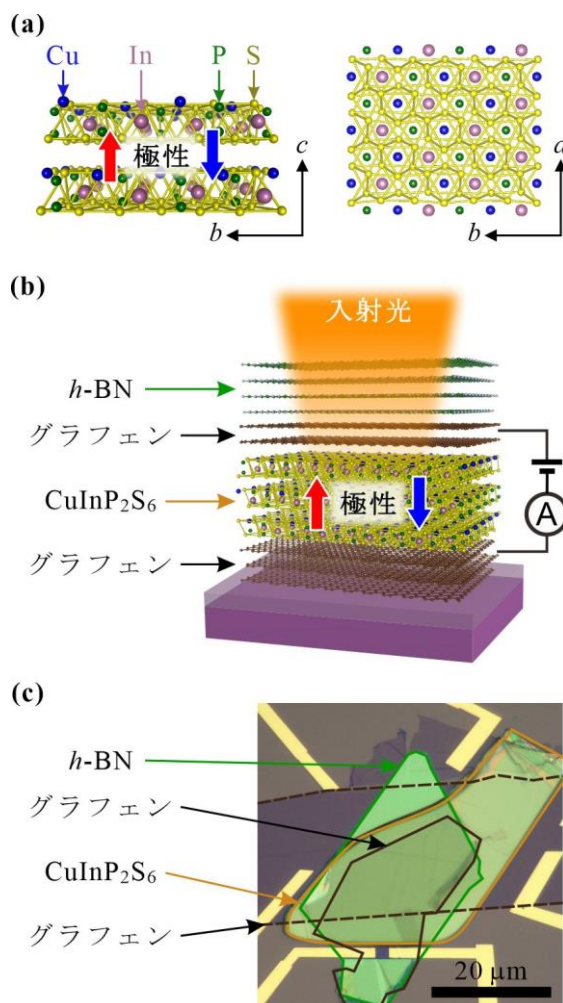


図 3: CuInP₂S₆ を用いた面直 BPVE 素子。(a) CuInP₂S₆ の結晶構造。(b) van der Waals 積層構造の模式図。(c)素子の顕微鏡写真。

用いた一般的な素子作製手法では二次元物質の上下に電極を作成することは不可能である。そこで本研究では、van der Waals 積層技術を導入した。二次元物質には面直方向の対電子が存在しないため、異なる種類の二次元物質同士を任意の組み合わせで積層することができる。この技術を用いて、図3b,cのような積層構造を作成した。CuInP₂S₆の上下に配置されたグラフェンが電極の役割を果たす。グラフェンは高々1 nmの厚みでも十分な導電性を持つ透明電極となり、CuInP₂S₆の面直方向に発生する電流を取り出すことができる。

図4aに、CuInP₂S₆素子の電流-電圧特性を示す。光照射時に特性曲線が原点($V=I=0$)を通らないことから、素子内で光エネルギーから電気エネルギーへの変換が行われていることが確認できた。また、CuInP₂S₆の極性を反転させると発生する起電力の向きも反転した(図4a

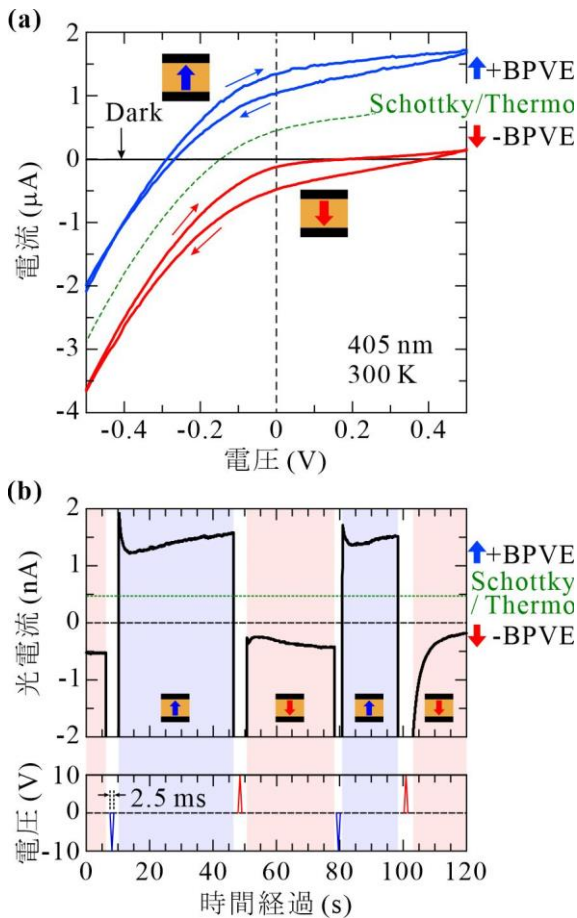


図4: CuInP₂S₆の極性に依存した面直方向BPVE。(a) van der Waals 素子の面直方向の電流-電圧特性。(b) CuInP₂S₆の極性反転に伴うゼロバイアス光電流の符号反転。

中の青線と赤線)。この反転現象は、例えば、ゼロバイアス($V=0$)に固定して光電流(短絡電流 I_{SC} に相当)の時間変化を記録しながら極性反転を行うとより鮮明になる(図4b)。CuInP₂S₆の極性と起電力の方向に相関があることから、CuInP₂S₆とグラフェンの界面における従来の光起電力効果ではなく、CuInP₂S₆内部におけるBPVEの寄与であることがわかった。

また、ゼロバイアスにおける光電流の大きさを入射光パワーの関数としてプロットすると、図5のように依存性の変化が見られた。低パワー領域では線形(指数 1)に光電流が上昇しているが、高パワー領域では増加が鈍る。しかし、飽和に向かうわけではなく、1以下の指数で増加し続ける。この特徴は量子力学的なシフト電流に見られるものと一致している[2, 3]。

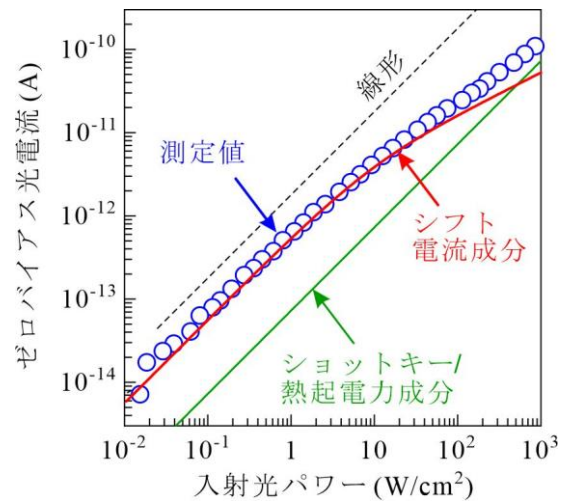


図5: CIPSにおける面直BPVEの励起光パワー依存性。

本研究では、新しい物質と素子作製手法を組み合わせることで、量子力学的なシフト電流が起源で生じるBPVEを二次元物質の面直方向で初めて観測することに成功した。

3, ツイスト van der Waals 積層技術を用いた自在な対称性制御の実現

上述の通り、光起電力効果では界面を形成することが重要であるため、物質探索においては吸収率や伝導性等素子化の際に重要となる物性にフォーカスすることが可能であった。

一方 BPVE の場合には、極性を持つ対称性を満たす必要があるため、探索の幅が大いに狭まる。実際、長らく BPVE の研究に使われていた強誘電体は、バンドギャップが非常に大きいため太陽光の吸収材としては不適切であり、その結果変換効率が低くなっていた。二次元物質には狭ギャップ半導体等様々な物質が含まれることも、二次元物質を用いた BPVE の研究が加速している一因である。

物質探索の幅を広げるため、私は同一物質において人工的に対称性を制御する手法の開拓を目指した。対称性を切り分けて制御することが可能になれば、物質選択の時点では対称性を気にせず光吸収率の高い物質を選ぶことができるようになる。

本研究では WTe_2 に着目した(図 6a)。 WTe_2 は非常に小さなバンドギャップ(100 meV 以下)を持つ半導体であるが、単層では極性を持たない。二枚の単層 WTe_2 を van der Waals 積層技術を用いて重ね合わせることができるが、この時、それぞれの層の結晶方位を人工的に制御することができる(図 6b)。この手法はツイスト van der Waals 積層と呼ばれ、片方の結晶方位に対する他方の回転角はツイスト角(θ_{twist})と呼ばれる。

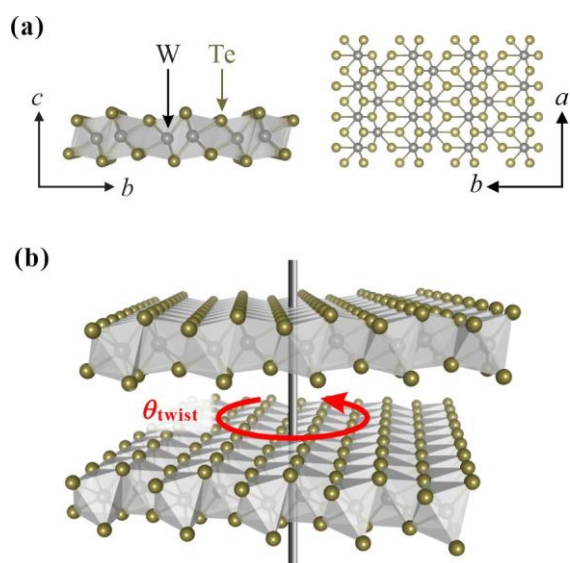


図 6: WTe_2 のツイスト van der Waals 積層。(a) WTe_2 の積層構造。(b)ツイスト van der Waals 積層の概念図。

人工二層 WTe_2 において、 $\theta_{\text{twist}} = 0^\circ$ (結晶方位が揃った状態)では空間反転対称性を持ち極性がないが、 $\theta_{\text{twist}} = 180^\circ$ (結晶方位が逆向き)の時には空間反転対称性が破れるとともに面直方向に極性が出現することが期待される(図 7a)。まず θ_{twist} を制御して作り分けた人工二層 WTe_2 の対称性を、第二高調波発生(Second harmonic generation; SHG)を用いて評価した。SHG は入射光の二倍の周波数を持つ光が放出される現象であり、空間反転対称性の破れた物質に特徴的な現象である。空間反転対称性を持つ単層 WTe_2 や $\theta_{\text{twist}} = 0^\circ$ の人工二層 WTe_2 では SHG 強度が非常に小さく、空間反転対称性を有していることがわかる(図 7b)。一方 $\theta_{\text{twist}} = 180^\circ$ のときには SHG 信号強度が二桁も上昇し、空間反転対称性が破れていることがわかった。

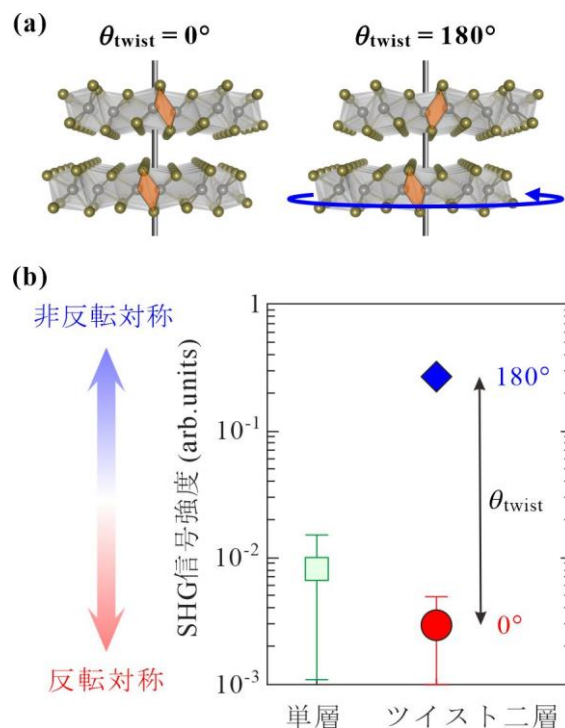


図 7: ツイスト van der Waals 積層を用いた人工二層 WTe_2 の対称性制御。(a) $\theta_{\text{twist}} = 0^\circ$ と 180° の時の模式図。W 原子と Te 原子が作る平行四辺形(橙色)の向きにより各層の結晶方位を判断できる。(b)単層とツイスト二層 WTe_2 の SHG 信号強度。

次に、角度分解光電子分光(Angle-resolved photoemission spectroscopy; ARPES)を用いて人工二層 WTe_2 のバンド構造を観察したところ、 θ_{twist} によってバンド構造が定性的に大きく変化

していた(図 8)。特に、 $E = -0.3$ eV 付近のバンドを見ると、 $\theta_{\text{twist}} = 0^\circ$ の際には一本だったものが $\theta_{\text{twist}} = 180^\circ$ では二本に分裂していることがわかる。この分裂は、スピン・起動相互作用による有効磁場を電子が感じることで、電子の持つスピンの向きによってエネルギーが変化したためである。この有効磁場の発生には極性に由来する内部電場が必要であり、 $\theta_{\text{twist}} = 180^\circ$ の人工二層 WTe_2 が極性を持っていることを示す結果である。

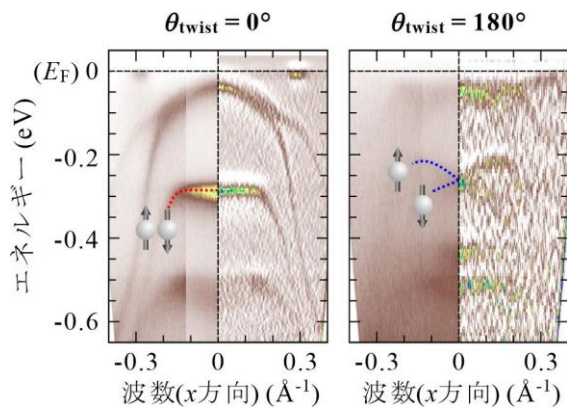


図 8: 人工二層 WTe_2 のバンド分散。それぞれ左が ARPES の信号強度、右がその曲率プロット。 θ_{twist} によってバンド構造が定性的に大きく変調され、 θ_{twist} の場合のみスピン分裂を示す。

本研究を通して、ツイスト van der Waals 積層を用いて人工的に物質の対称性を制御できることが明らかになった。ツイスト van der Waals 積層技術自体は二次元物質の研究で既に幅広く使われているが、これまでは電子相関やモアレ超格子の制御がその対象であり、対称性制御への応用は初めてである。電子相関やモアレ超格子の場合には 0.1° 以下の精度で θ_{twist} を制御することが求められるのに対し、本研究で行った対称性制御の場合には数度の誤

差は結果に影響を与えなかった。この点は、基礎研究から応用へと発展させるうえで重要な特徴である。今後は対称性を制御した人工二層 WTe_2 における BPVE 測定へと進めていきたいと考えている。

4. まとめ

本研究では、 CuInP_2S_6 と van der Waals 積層技術を組み合わせて BPVE による二次元物質の面直方向への光電流の取出しに初めて成功した [5]。加えて、ツイスト van der Waals 積層技術を応用して同一物質(二層 WTe_2)の構造を人工的に制御することに成功した [6]。どちらも、近年開拓された二次元物質の BPVE の基礎研究とデバイス応用を橋渡しする成果である。前者に関しては、現在化学分野で盛んに研究されている二次元物質のウエハースケールでの成長法と組み合わせることで、実用化に向けた大面積素子作製へと繋がると考えられる。また、後者の成果により BPVE の候補物質探索時には対称性を切り離すことが可能となった。これまでは極性を持つ対称性という厳しい条件のもとで物質探索が進められていた。しかし、本成果により対称性の条件を緩和して光の吸収率等光学的な物性をより重視して物質探索を進めることが可能となり、今後高効率な BPVE 材料の開拓および太陽光発電素子への応用が期待される。

5. 謝辞

本研究の実施にあたり、公益財団法人 高柳健次郎財団のご支援に大変感謝しております。

参考文献

- [1] W. Shockley *et al.*, *J. Appl. Phys.* **32**, 510-519 (1961)
- [2] T. Morimoto *et al.*, *Sci. Adv.* **2**, e1501524 (2016)
- [3] Y. J. Zhang *et al.*, *Nature* **570**, 349-353 (2019)
- [4] K. S. Novoselov *et al.*, *Science* **306**, 666-669 (2004)
- [5] Y. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 013103 (2022)
- [6] Y. J. Zhang *et al.*, *Nano Lett.* **23**, 9280-9286 (2023)