

ナノチューブにおける巨大な光起電力効果を発見 -量子力学的な原理に基づく次世代太陽電池・光検出器実現の可能性-

1. 発表者：

- 張 奕勁 (マックスプランク固体研究所 研究員：現在/大阪大学産業科学研究所 学振特別研究員：研究当時)
- 井手上敏也 (東京大学大学院工学系研究科附属量子相エレクトロニクス研究センター・物理工学専攻 助教)
- 恩河 大 (東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 博士課程 3年)
- 秦 峰 (東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 博士課程 3年)
- 鈴木 龍二 (東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 博士課程 3年：研究当時)
- Alla Zak (ホロン工科大学 教授)
- Reshef Tenne (ワイツマン科学研究所 教授)
- Jurgen Smet (マックスプランク固体研究所 グループリーダー)
- 岩佐 義宏 (東京大学大学院工学系研究科附属量子相エレクトロニクス研究センター・物理工学専攻 教授/理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発デバイス研究チーム チームリーダー)

2. 発表のポイント：

- ◆真性半導体の二硫化タングステン (WS_2) ナノチューブにおいて室温で巨大な光起電力効果を発見した。
- ◆2次元物質を平面二層構造、単層構造、さらに丸めたチューブ構造というように構造制御し、同時に対称性を低下させることが、光電変換効率の向上に決定的な役割を果たすことを確認した。
- ◆新しい量子力学的原理に基づく発電材料、光検出器への応用につながることを期待される。

3. 発表概要：

東京大学 大学院工学系研究科 物理工学専攻の岩佐義宏教授(理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発デバイス研究チーム チームリーダー兼任)らと大阪大学 産業科学研究所量子システム創成研究分野の張奕勁学振特別研究員(現マックスプランク固体研究所研究員)との研究グループは、マックスプランク固体研究所の Jurgen Smet グループリーダー、ホロン工科大学の Alla Zak 教授、およびワイツマン科学研究所の Reshef Tenne 教授の共同研究により、2次元物質遷移金属カルコゲナイドの結晶構造対称性を制御することで大きな光起電力効果が出現することを明らかにしました。

太陽電池の動作原理にもなっている光起電力は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する効果です。従来の太陽電池には p-n 接合等の界面で発生する光起電力効果が用いられてきましたが、一部の物質では界面に依らないバルク光起電力効果 (Bulk photovoltaic effect, BPVE) が発生します。界面における光起電力の効率が理論限界に近付きつつある昨今、新たな基礎原理として BPVE が注目されています。

本研究グループは、2次元物質として注目されている遷移金属カルコゲナイドの一つである二硫化タングステン (WS_2) に着目しました。さまざまな結晶構造を持つ WS_2 材料のナノデバイスにおける BPVE 効果を測定し、2次元シートをチューブ状に丸めた WS_2 ナノチューブに

において BPVE 効果が大幅に増幅されること発見しました。ナノ物質において BPVE が観測されたのはこれが初めてです。また、既存のバルク物質よりも効果が大きいことを示唆する結果も確認されました。これらの結果は、結晶構造とりわけその対称性の制御が変換効率の増幅に大きな役割を果たし、また次世代の太陽電池材料として 2 次元物質を基本とするナノ物質が非常に有効であることを示唆しています。

本研究成果は、英国の学術雑誌『*Nature*』（英国時間：6月19日号）に掲載されました。

4. 発表内容：

① 研究の背景・先行研究における問題点

環境問題が世界規模で注目を集めるなか、太陽光発電のようなクリーンな電気エネルギー源の需要が高まっています。太陽電池の基本的な動作原理は p-n 接合（注1）における光起電力効果です。これまでさまざまな半導体を用いた太陽電池が研究され、その効率も日進月歩で上昇してきました。太陽電池単一素子における発電効率は 30%前後に達し、これは p-n 接合等の界面における光エネルギーから電気エネルギーへの変換効率の理論限界にほぼ到達しています。この理論限界は、半導体材料における光の吸収率と界面における電位差のトレードオフによって決まっています。半導体のバンドギャップを小さくしていくと太陽光からより多くの光電荷を生成できるようになりますが、一方で界面における電位差が小さくなり光電荷の運動（すなわち電流）を引き起こす力が小さくなります。

この 30%という理論限界は、p-n 接合のような界面における電位差を用いた発電機構の場合のもので、他の原理による光起電力では必ずしもこの理論限界の影響を受けません。光起電力効果を誘起するには、反転対称性（注2）の無い物質を用いる必要があります。前述の p-n 接合も界面を挟んで異なる物質が繋がっているので反転対称性が破れているとみなせます。一方で、界面を形成しなくても結晶構造そのものにおける反転対称性が破れていれば光起電力が発生し得ます。この現象は界面と区別するためにバルク光起電力効果（Bulk photovoltaic effect, BPVE）と呼ばれ、強誘電体 BaTiO₃等で半世紀以上前から知られています。BPVE はさまざまな物理メカニズムによって発生します。結晶に内在した電気分極が光電荷の運動を引き起こす古典的な機構の他に、近年、シフト電流（注3）と呼ばれる量子力学的原理に基づく機構も提案されており、大きな注目を集めています。BPVE を用いた太陽電池がまだ実用化されていないのは、これまで報告されている物質における変換効率が非常に小さいためです。近年、理論研究により低次元半導体物質の高い状態密度が高い変換効率を示すことが示唆されました。

② 研究内容

2010年にグラフェンの発見にノーベル物理学賞が授与されて以来、2次元を主とした低次元物質が注目されています。研究チームは代表的な2次元物質として知られる遷移金属カルコゲナイドの一つ、二硫化タンゲステン（WS₂）に着目しました。バルクの WS₂は二層を一単位とする繰り返し構造になっており反転対称性も持ちます（図1）。単層を取り出すとこの反転対称性は破れますが、図1のように他の対称性が残ります。これらの対称性は WS₂の2次元層を丸めることによって破ることができます。丸まった二次元層は、ナノチューブという形で実現することができます。本研究では、二層 WS₂、単層 WS₂、そして WS₂ナノチューブを用いたナノデバイスを作成し、順々に対称性を低くした際の光起電力効果の変化を調べました。

ナノデバイスを光学顕微鏡の下に置き、レーザー光をデバイス中央に集光して照射した際の電気応答を調べたところ、WS₂ナノチューブのみが有意な光起電力効果を示しました（図2）。また、レーザー光の照射位置を変化させていくと、レーザー光がナノチューブの中央付近にあ

る時に光電流が大きくなり、電極に近付くにつれて減衰していくことがわかりました(図3)。この振る舞いは、観測された光起電力が WS_2 ナノチューブの中で発生しており、ナノチューブと電極の界面における光起電力効果とは一線を画すものであることを示唆しています。さらに、光電流の光強度依存性のデータは、理論的に予測される量子力学的なシフト電流の特徴と類似しており、観測された光電流の起源がシフト電流であることが示唆されています。

今回、 WS_2 ナノチューブで有意な光起電力効果が観測されたのに対し単層 WS_2 で観測されなかった事実は、この光起電力効果が物質の対称性に強く依存していることを示しており、非常に重要です。これまで BPVE の研究は、反転対称性の破れたバルク物質のうち、強誘電体と呼ばれるものだけを用いて行われてきました。一方、今回の研究では、同じ物質であってもナノ領域の構造制御を行うことによって対称性を制御し、その結果、BPVE という新たな機能性を創出できることが明らかになりました。その意味で今回の研究成果は、ナノチューブ化のみならず、ヘテロ接合、超格子の構築など、さまざまな構造制御が可能な 2 次元物質には、大きな可能性があることを示唆しています。

③ 今後の展望

図4の入射光強度と生成される電流密度の関係が示す通り、 WS_2 ナノチューブにおける BPVE が従来のバルク物質に比べて非常に大きいことがわかりました。これにより、ナノ物質、とくに制御性の高い 2 次元物質の光電変換材料としての新たな可能性が開かれました。本研究成果は新しい量子力学的原理に基づく発電材料、光検出器への応用につながると期待されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「*Nature*」

論文タイトル：Emergent photovoltaic effect in intrinsic tungsten disulphide nanomaterials

著者：Y. J. Zhang*, T. Ideue, M. Onga, F. Qin, R. Suzuki, A. Zak, R. Tenne, J. H. Smet, and Y. Iwasa

DOI 番号：10.1038/s41586-019-1303-3

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科附属量子相エレクトロニクス研究センター

教授 岩佐 義宏 (いわさ よしひろ)

(理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発デバイス研究チーム チームリーダー)

マックスプランク固体研究所

研究員 張 奕勁 (ちょう えきけい/ZHANG Yijin)

7. 用語解説：

注1：p-n 接合

p 型（電子の少ない）半導体と n 型（電子の多い）半導体の接合。電子の数の違いのために界面に電位差が発生する。太陽電池だけでなく LED 等の発光素子としても使われている。

注2：反転対称性

空間座標 (x, y, z) を $(-x, -y, -z)$ に変換する操作を空間反転操作と呼ぶ。この操作によって構造が一致しない場合、反転対称性が破れているという。

注3：シフト電流

光照射によって物質中の電子の波動関数が変化する場合、電子の重心位置にズレが生じることがある。この電荷の移動に伴って発生する電流をシフト電流と呼ぶ。重心位置のズレが生じるか否か、またズレの方向と大きさは、結晶の構造および対称性に密接に関係している。

8. 添付資料：

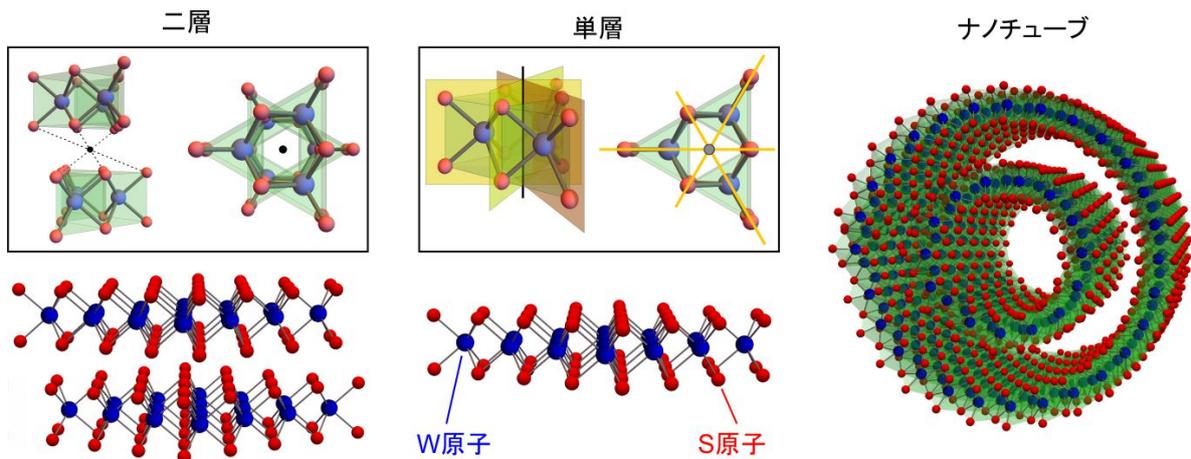


図1：WS₂の結晶構造

左から、バルクの繰り返し単位である二層、単層、ナノチューブ。実験で使用したナノチューブの壁は十層以上の厚みがあるが、ここでは二層分のみ示した。バルク（二層）の場合、層間の黒い点を中心に結晶構造の縦・横・奥行方向を同時に反転させると元の構造に一致する。単層の場合、黄色い平面に対して構造を反転させる、もしくは黒い軸の周りに120度回転させると元の構造に一致する。ナノチューブでは、これらの操作を施しても元の構造とは一致しない。

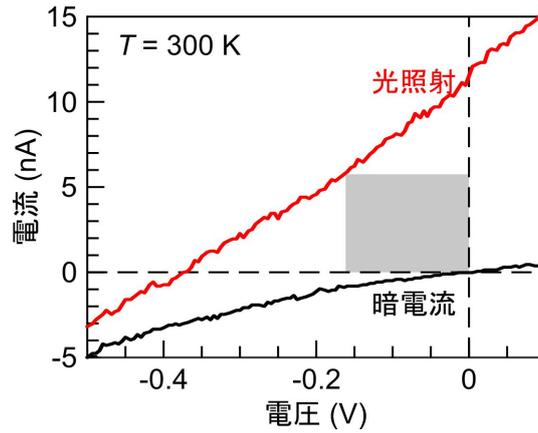


図 2 : WS₂ ナノチューブにおける電流-電圧特性

光照射には He-Ne レーザーを使用。波長は 632.8nm (1.96eV)、強度は $1.39 \times 10^4 \text{W/cm}^2$ 。灰色の面積が生成される電気エネルギーに対応。

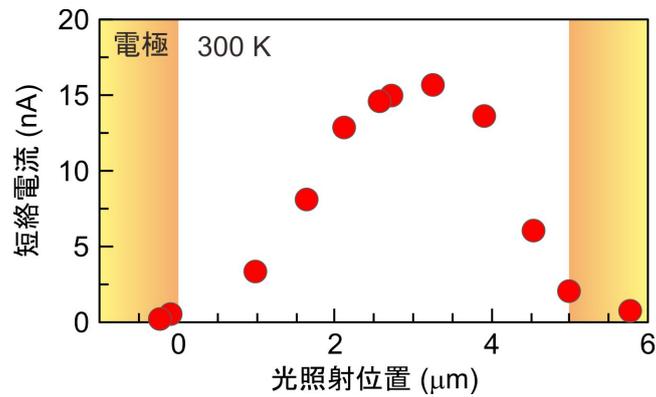


図 3 : 光電流の場所依存性

照射位置を WS₂ ナノチューブに沿って移動させたときの短絡電流の変化。

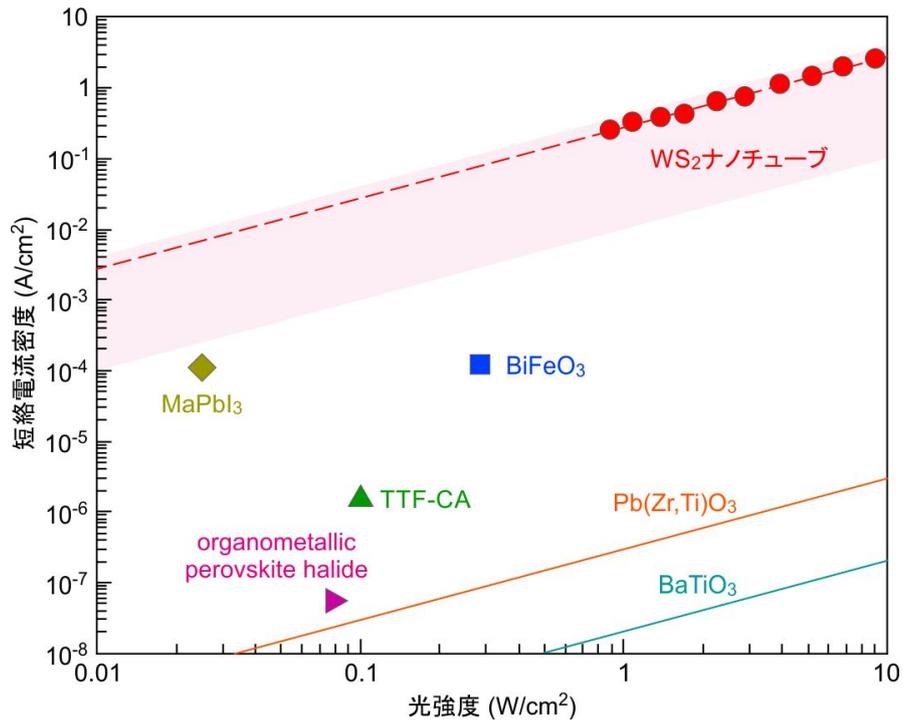


図4：入射光強度と観測される短絡電流密度の関係
 WS₂ ナノチューブ以外のデータ点は先行研究から引用。