

電氣的な偏りのない層状結晶に歪みを加えて面内に電荷の偏りと光起電力効果を実現 ——歪みによる二次元物質の機能開拓へ新しい可能性——

1. 発表のポイント：

- ◆ 電気分極を持たない層状結晶に歪みを加えることにより、面内に電気分極とそれを反映した巨大な光起電力効果が発現することを発見した。
- ◆ 観測された光起電力効果が歪みの大きさに伴って増大することや量子力学的な機構によって説明できることを明らかにした。
- ◆ 歪みの印加手法の改善や、他の類似のファンデルワールス結晶への適用により、次世代の太陽電池に向けた、新物質・新機能の開拓につながると期待される。

2. 発表概要：

東京大学 大学院工学系研究科のドン ユ大学院生と同研究科の岩佐義宏教授（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）、東京大学 物性研究所の井手上敏也准教授、理化学研究所 創発物性科学研究センターのヤン ミンミン研究員（研究当時、現所属：Department of Physics, The University of Warwick）らの研究グループは、東京大学 大学院工学系研究科の森本高裕准教授、長谷川達生教授、理化学研究所 創発物性科学研究センターの小川直毅チームリーダーらのグループと共同で、正三角形の対称性を持つファンデルワールス結晶（注1）である二硫化モリブデン（ MoS_2 ）（注2）を歪ませることで、面内に電気分極（注3）とそれを反映した巨大な光起電力効果（注4）が生じることを発見した。

層間がファンデルワールス力によって結合したファンデルワールス結晶は、薄膜化や界面の作製、柔軟性を生かした変形等によって、元の物質とは全く異なる物性や機能性を実現することができ、近年大きな注目を集めている。中でも、歪みを印加したり曲げたりすることによって変形したファンデルワールス結晶では、元の結晶とは異なる対称性が実現でき、それを反映した新奇物性の発現や電気・光応答の巨大化が期待される。本研究では、正三角形の対称性を持ったファンデルワールス結晶が一軸性歪み（注5）によって対称性が変化することに注目して、歪みによって面内に電気分極を実現するとともに、分極に由来する光起電力効果（バルク光起電力効果（注6））を観測することに成功した。さらに、観測される光電流の大きさが歪みの大きさに伴って増大することや、観測された光電流の振る舞いが電子の量子力学的な波束の重心位置が光照射によって空間的に変位するという機構によって説明できることを見出した。

本研究成果は、歪みによるファンデルワールス結晶の対称性制御を基軸とする機能性開拓という新たな可能性を示した成果であり、さまざまな二次元層状物質の歪みによる機能性開拓をさらに推進する契機となるだけでなく、電気分極とバルク光起電力効果との関係性に重要な知見を与えるものと期待される。

本研究成果は、2022年11月21日（英国時間）に英国科学雑誌「Nature Nanotechnology」オンライン版に掲載された。

3. 発表内容：

①背景

層間ファンデルワールス力によって結合したファンデルワールス結晶は、その柔軟性から曲率構造や巨大な面内歪みを容易に実現でき、それによって元の結晶にはない特徴的物性や機能性の開拓が可能になる。近年、グラフェンをはじめとするさまざまなファンデルワールス結晶において、そのような歪みによって物性を制御する研究がされるようになり、量子輸送特性や光機能性の変調が報告されている。しかしながら、変形による結晶対称性の変化とそれを反映した新奇物性の発現の可能性はこれまで注目されてこなかった。

②研究内容

本研究では、歪み印加が可能な特徴的デバイス構造を用いて、極性を持たないファンデルワールス結晶である MoS_2 が持つ正三角形の対称性を制御し、光起電力応答の変化を調べた。劈開して得られる MoS_2 薄片試料を二つの平行な段差構造を持つ電極に橋渡しするように転写した歪みが無視できるデバイスでは、光を照射した場合に電気伝導度の変化は観測されるが、印加電圧なしの状況下では自発的な光電流は流れない（図左）。一方で、転写時に薄片試料を電極間の溝にまで押し込むようにして転写することで一軸性歪みが印加されたデバイスを作製すると、結晶対称性が低下して面内に分極が発現し、そのようなデバイスに光を照射すると印加電圧なしの状況下で明瞭な光電流が観測されることを発見した（図右）。光電流は歪みによって誘起された分極と平行な方向に観測され、それとは垂直な方向には観測されないこと、また、光を電極から離れた位置に照射しても有限の光電流が生じることから、バルク光起電力効果であると結論付けられる。加えて、光電流の大きさが歪みの大きさを増大させていくに従って増えていく様子が観測され、分極と光電流の大きさが密接に関係していることが示唆された。さらに、光電流の照射光強度依存性や照射光エネルギー依存性等から、観測されたバルク光起電力効果が、電子の波束の重心位置が光照射下で空間的に変化するという量子力学的な機構によって説明できることを見出した。

③今後の展望

本研究では、ファンデルワールス結晶の歪みによる対称性変化に着目し、正三角形の対称性を持つファンデルワールス結晶に一軸性歪みを印加することで、電気分極とそれを反映したバルク光起電力効果が生じることを報告した。今後は、歪み印加手法の改善によって、より大きな歪みの実現と発電効率のさらなる向上が期待される。また、本研究成果で見出した歪み対称性制御による物性開拓の方法は、他の類似の対称性を持ったファンデルワールス結晶に広く適応可能であり、さまざまなファンデルワールス結晶の歪み対称性制御による機能性開拓が進むと予想される。さらに、本研究成果は、バルク光起電力効果の巨大化には分極の発現が重要であることを示唆しており、今後、対称性を反映した光起電力応答やその他の新奇固体物性を開拓・考察していく上での重要な知見を与えるものと期待される。

④謝辞

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 さきがけ研究領域「トポロジカル材料科学と革新的機能創出（課題番号：JPMJPR19L1、JPMJPR19L9）」、科研費「基盤研究 S（課題番号：JP19H05602）」、「若手研究（課題番号：JP21K14542）」、「基盤研究 B（課題番号：JP19H01819）」、理化学研究所基礎科学特別研究員制度、統合物質科学国

際卓越大学院 (MERIT-WINGS)、日本学術振興会日中韓フォーサイト事業の支援により実施された。

4. 発表雑誌:

雑誌名: 「Nature Nanotechnology」 (オンライン版: 11月21日)

論文タイトル: Giant bulk piezophotovoltaic effect in 3R-MoS₂

著者: Yu Dong, Ming-Min Yang, Mao Yoshii, Satoshi Matsuoka, Sota Kitamura, Tatsuo Hasugawa, Naoki Ogawa, Takahiro Morimoto, Toshiya Ideue, Yoshihiro Iwasa

DOI 番号: 10.1038/s41565-022-01252-8

5. 発表者:

ドン ユ (東京大学 大学院工学系研究科物理工学専攻 博士課程)

ヤン ミンミン (研究当時: 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 研究員、現所属: Department of Physics, The University of Warwick)

吉井 真央 (東京大学 大学院工学系研究科物理工学専攻 博士課程)

松岡 悟志 (研究当時: 東京大学 大学院工学系研究科物理工学専攻 助教、現所属: 長崎大学 工学系研究科 准教授)

北村 想太 (東京大学 大学院工学系研究科物理工学専攻 助教)

長谷川 達生 (東京大学 大学院工学系研究科物理工学専攻 教授)

小川 直毅 (理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発光物性研究チーム チームリーダー)

森本 高裕 (東京大学 大学院工学系研究科物理工学専攻 准教授)

井手上 敏也 (東京大学 物性研究所 凝縮系物性研究部門 准教授)

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、東京大学 大学院工学系研究科物理工学専攻 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)

6. 問い合わせ先:

<研究に関すること>

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)

東京大学 物性研究所 凝縮系物性研究部門
准教授 井手上 敏也 (いどうえ としや)

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ
嶋林 ゆう子 (しまばやし ゆうこ)

<報道に関すること>

東京大学 大学院工学系研究科 広報室

理化学研究所 広報室 報道担当

7. 用語解説：

注1：ファンデルワールス結晶

二次元的な原子層の層間が、分子間力の1種であるファンデルワールス力によって結合した層状物質。炭素の原子層数層からなるグラフェンが代表例。

注2：二硫化モリブデン

組成式が MoS_2 と表されるファンデルワールス結晶の一つで、スコッチテープを用いた劈開等によって薄膜化することができる。単層はモリブデンと硫黄の原子が交互に並んで蜂の巣格子を形成しており、正三角形の対称性を持つ。本研究で用いたのは、隣接する層の正三角形の向きが同じ方向にそろって積層した多層 3R- MoS_2 と呼ばれる試料である。

注3：電気分極

電荷の偏った状態、およびそれを定量的に表した物理量。

注4：光起電力効果

物質に光を照射すると電流が流れる現象のこと。

注5：一軸性歪み

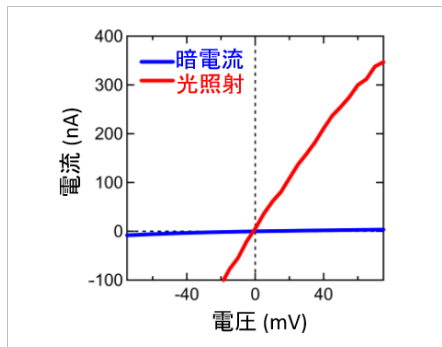
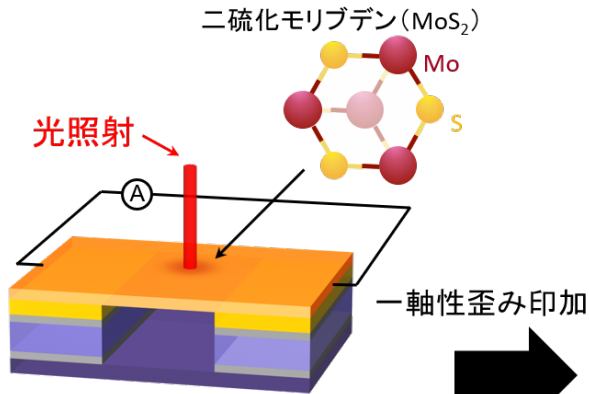
結晶を1方向のみに変形させるような歪み。

注6：バルク光起電力効果

空間反転対称性の破れた物質において、光を照射した際に生じる自発的な光起電力効果のこと。**p** 型（電子の少ない）半導体と **n** 型（電子の多い）半導体の接合である **pn** 接合を必要としないため、従来型太陽電池の理論限界を超える可能性が期待されている。

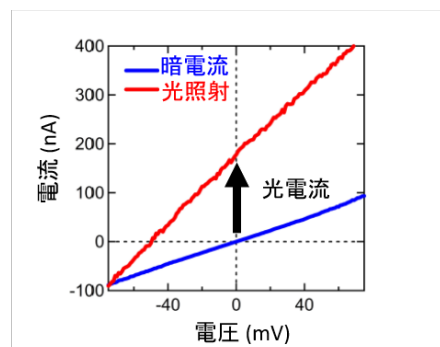
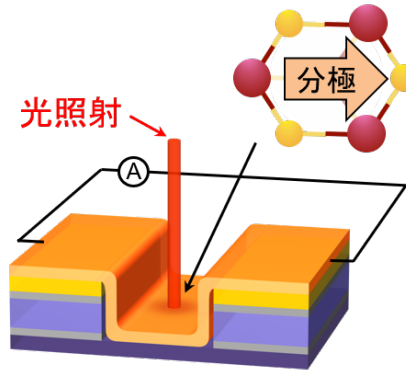
8. 添付資料 :

3回回転対称結晶(分極なし)



バルク光起電力効果なし

歪んだ3回回転対称結晶(分極あり)



バルク光起電力効果あり

図. MoS_2 結晶への一軸性歪み印加による分極とバルク光起電力効果の発現。歪みを印加していない試料では印加電圧なしの状況下での光電流は観測されていないが、歪みを印加した試料では印加電圧なしの状況下で有限の光電流が観測されている。