



応用物理学会秋季学術講演会 注目講演プレスリリース

2023年 9月 11日

ショットキー接合と明確に分離された BPVE による SnS の 90°回転強誘電ドメインの確認
Confirmation of 90°-rotation ferroelectric domain in SnS by BPVE separated from Schottky junction

SnSによるバルク光起電力効果で 強誘電ドメイン制御の可能性を拓く

東大¹, 理研²

○名苗遼¹, 來村颯樹¹, 張益仁², 金橋魁利¹, 西村知紀¹, 長汐晃輔¹

【発表概要】

- ・ 二次元半導体である強誘電体のSnS（硫化スズ〈II〉）の大面積・単結晶薄膜の作成に成功
- ・ SnSのバルク光起電力効果に起因する電流が明確に観測され、分極ドメイン構造の影響が確認
- ・ 今後のバルク光起電力効果の応用に関して、強誘電ドメイン制御における重要な発見を行った

バルク光起電力効果（BPVE）は次世代の光発電機構としての可能性が注目されている。東京大学工学系研究科材料工学専攻・長汐研究室の名苗遼氏らによる研究グループは、二次元半導体である強誘電体のSnS（硫化スズ〈II〉）のバルク光起電力効果の特性を詳細に調査。成長炉の改善手法を導入し、大面積の単結晶SnS薄膜を得ることに成功した。この結晶を用いて、バルク光起電力効果による電流と強誘電体特有の分極ドメイン構造との関連性を探る実験を実施した。結果として、SnSのバルク光起電力効果に起因する電流が明確に観測され、分極ドメイン構造の影響が確認された。今後のバルク光起電力効果の応用において重要な、強誘電ドメイン制御に関する発見を行った。

【詳細】

SnSで開拓する、新たな太陽光発電の起電力効果

持続可能な社会を実現するために欠かせないものが、再生可能エネルギーの活用だ。そして太陽電池は、再生可能エネルギーにおける主要な発電方法のひとつだ。しかし現在の太陽光発電のメカニズムである「光起電力効果（※1）」には、変換効率における理論限界（約30%）が存在している。

現在すでにこの理論限界に迫る素子も実現していることから、太陽電池の性能を飛躍的に向上させるためには、新たな起電力効果の開発が進められる必要がある。新たな起電力効果として注目されているのが「バルク光起電力効果（BPVE：Bulk Photovoltaic Effect）」だ。バルク光起電力効果は、固体中で光を電気に変換する非線形光学現象のひとつで、電子正孔対の分離にpn接合を利用することなく、単一材料で起電力が生じる。さらにその起電力がバンドギャップに依存しないという特徴を持ち、その変換効率には理論的な上限がない。バルク光起電力効果は、中心対称性を持たない極性結晶への光照射によって生じる「シフト電流」がその起源であることが先行研究によって明らかにされている。名苗遼氏らは、強誘電体であるSnS（硫化スズ〈II〉）を対象としたバルク光起電力効果を研究してきた。

名苗氏も共著者として名を連ねる、2023年の先行研究では、中心対称性を持たないSnSの単結晶において、バルク光起電力効果による発電を実証している（※2）。

「SnSは太陽光発電にシフト電流を使う上では有望な素材のひとつです。SnSのシフト電流による発電能力はpn接合のシリコン太陽電池と同等程度です。一般的に強誘電体というと、チタン酸バリウム（BaTiO₃）や酸化チタン（TiO₂）などのペロブスカイト材料が定番ですが、SnSはそれらと違い、バンドギャップが可視光を吸収できる程度に狭い1.1eV程度という、太陽電池応用における長所があります」（名苗）

名苗氏は、今回発表する研究は、バルク光起電力効果による発電を実証した際の課題を克服するために行ったものだとする。名苗氏らは先の研究でSnS単結晶におけるバルク光起電力効果を観測した。しかし、その電流量は非常に小さいものだった。電流量を改善するためには、SnSにおけるドメイン構造を明らかにする必要がある。その障壁となるものが、結晶のサイズだった。

「先の研究で用いたSnSの結晶は3.9マイクロメートル（ μm ／マイクロメートルは100万分の1メートル）という、非常に小さいものでした。これではレーザーが照射される部分の面積が、電極間の面積に比べて非常に大きくなってしまふ。通常、金属と半導体の接触界面で起電力効果が発生します。この界面での起電力効果と、バルク光起電力効果の区別が、空間的に明確にできていませんでした。今回の研究の目標は、SnSのバルク光起電力効果と、接触界面での起電力効果を明確に分離することでした」（名苗）

※1 **光起電力効果** 光の照射によって、物体中で起電力が発生する現象。典型例としては、太陽光発電などの半導体の界面で起きるものを指す。

※2 Chang, Y.-R., Nanae, R., Kitamura, S., Nishimura, T., Wang, H., Xiang, Y., Shinokita, K., Matsuda, K., Taniguchi, T., Watanabe, K., Nagashio, K., Shift-Current Photovoltaics Based on a Non-Centrosymmetric Phase in In-Plane Ferroelectric SnS. Adv. Mater. 2023, 35, 2301172. <https://doi.org/10.1002/adma.202301172>

予想外の観測結果をもたらした、新たなバルク光起電力効果の地平

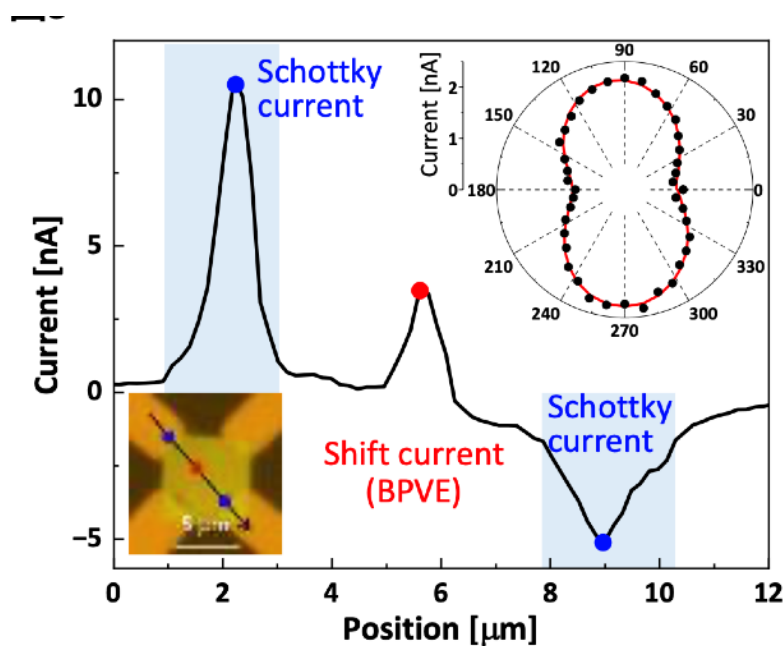


図1 分極方向であるA.C方向に沿った、無バイアスにおける光電流。右上の挿入図は、結晶中心付近（グラフの赤丸部）で生じた光電流の偏光依存性。

名苗氏らの研究グループは、物理気相堆積法を用いて巨大なSnSの結晶をつくることを試みた。

「結晶を大きくしたい場合、もっともシンプルな戦略は成長時間を伸ばすことです。しかしSnSは酸化されやすい。従来の成長炉では長時間の成長が難しいことがわかりました。そこで成長炉の改良を行いました」と名苗氏は語る。

具体的には、成長炉の高真空対応の強化、ガス内の水分を大幅に低減させる（～100 ppb）モレキュラーシーブの導入、そしてN₂/H₂を用いた還元雰囲気成長という三つの主要な改良を行った。この結果、対角線が最大15マイクロメートルとなる大面積の単結晶SnSの薄膜を生成した。

新しい成長手法を使用して得られたSnSの結晶を用いて、名苗氏らはデバイスを作製し、無バイアス下での光電流測定を行った。「バルク光起電力効果の特性がよく見えている結果でした。Au/SnSショットキー接合とSnS結晶の中心での起電力効果が明確に分離されることが観測されました。また、結晶の中心部分で観測された光電流の変動は、入射光の偏光に対する依存性が確認されました。結晶中の、場所としては何の変哲もないところで起電力効果があるわけですから、これはバルク光起電力効果を示唆します（図1）」（名苗）

続いて、ドメイン構造を明らかにするために結晶方位のA.CおよびZ.Z方向での光電流測定を行った（2端子IV測定）。このとき、奇妙な現象が観察されたという。

「A.C方向が分極方向です。しかし、Z.Z方向で、光が照射されている時とされていない時の、電圧がゼロの状態でも電流の違いが観測されました。この事実は、起電力効果がZ.Z方向でも発生していることを示しています。理論上、シフト電流は分極方向にのみ流れるはずですから、この方向でのシフト電流の存在は、結晶内に複雑なドメイン構造が存在する可能性を示唆しています。私たちはこの結果をさらに分析し、マクロな結晶の分極方向とは90°回転したドメイン構造がある可能性を考えています（図2）。この現象は予想外であり、更なる研究が必要とされます」（名苗）

名苗氏はこの現象を解明すべく、偏光顕微鏡で観察するなど研究を進めている。この発見は、SnSにおけるさらなる強誘電ドメイン構造の制御にも貢献する可能性がある。

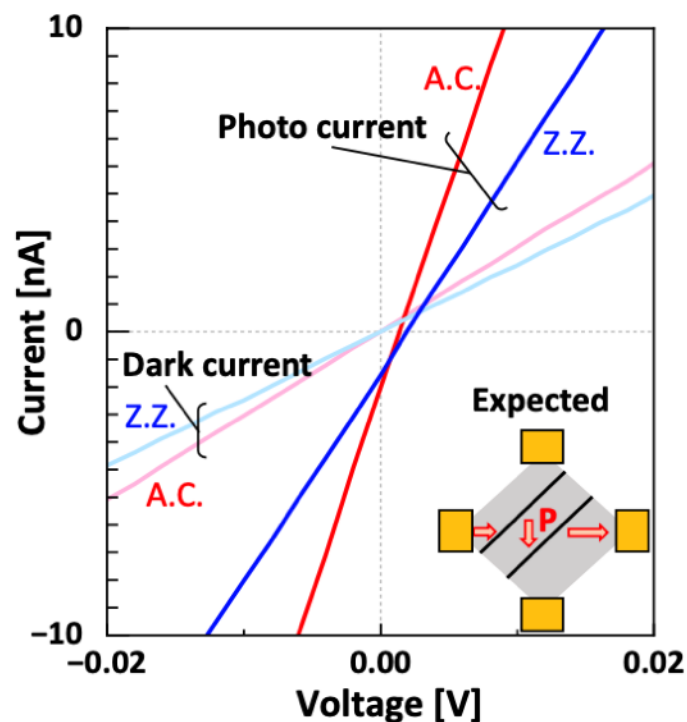


図2 A.C および Z.Z 方向での光電流測定。右下は、90°回転した分極ドメインを含むSnSの予想図。