

研究報告書

「バルク光起電力効果による光電変換プロセスの機構解明と高効率化に向けた新材料開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月

研究者: 中村 優男

1. 研究のねらい

太陽電池に代表される光電変換素子では、まず物質に光を吸収させて電子正孔対を生成し、次にこれを空間分離し整流することで外部に電流を取り出している。既存の光電変換素子は、電子正孔対の空間分離に $p-n$ 接合を用いている。 $p-n$ 接合では開放端電圧がバンドギャップで制限されるため、狭バンドギャップの半導体を用いた赤外光の光電変換では、電圧がボトルネックとなり変換効率が落ちてしまう。一方、結晶構造の空間反転対称性が破れた物質では、接合構造がなくても光照射によって外部バイアス無しに電流が発生することが知られており、バルク光起電力効果と呼ばれている。バルク光起電力効果では発生する開放端電圧はバンドギャップに制限されないため、特に赤外光領域で既存の光電変換素子を上まわる効率が期待される。

近年バルク光起電力効果に関する理解が進み、シフト電流と呼ばれる光電流がその起源であることが明らかになった。シフト電流は二次の非線形効果で発生する直流電流であり、その応答関数は光学遷移に伴う波動関数の量子力学的位相(ベリー位相)の変化に比例する(図 1)。これは、シフト電流が波動関数の量子干渉効果で生じる電流であることを意味する。シフト電流は理論研究が先行し、実

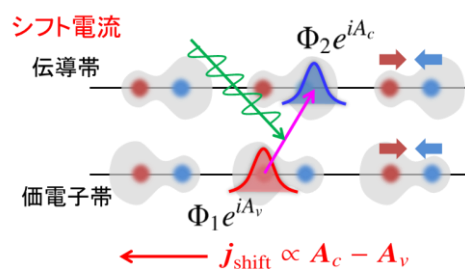


図 1 シフト電流の概念図。

験的な検証はこれまでなされていなかった。本研究のねらいは、シフト電流の特性を実験的に検証しその学理を探究するとともに、シフト電流を増大させるための物質設計指針を明らかにし、環境発電素子としての応用可能性を明らかにすることである。

本研究ではまず、バルク単結晶を用いてシフト電流の本質に実験的に迫ることを目指す。ベリー位相に駆動されるシフト電流が、電場に駆動される通常の光電流と比べてどのような異なる特性を持つのか、特に両者のエネルギー散逸性の違いに焦点を当てて研究を行う。次に、バルク光起電力効果の効率向上に向けた物質開拓を行う。シフト電流の増大に直結する物質の特性を明らかにし、高効率シフト電流光電変換に資する物質の設計指針を示す。最後に、大きなシフト電流発生能を持つ物質を薄膜化し、薄膜デバイス構造でのシフト電流光電変換の動作実証を行う。電極の最適化やヘテロ接合化を行い、可視赤外光域での高い光電変換特性を実証することで、革新的な光電変換素子の実現への可能性を探る。

2. 研究成果

(1) 概要

研究は、A. シフト電流の学理の解明、B. 物質開拓、C. 薄膜化とデバイス動作実証の3つのテーマを平行して進めた。それぞれの研究テーマにおいて以下の成果が得られた。

A-1. シフト電流の欠陥耐性の実証

シフト電流を取り出す際の電極での損失を減らすための電極材料の特性を明らかにした。電極を最適化することで、光キャリアの移動度が変化してもシフト電流は変化しないことが明確になった。これはシフト電流の低エネルギー散逸性の一面を実証したことになる（研究成果リストの 2, 3, 6）。

さらに、結晶中の格子欠陥量を広い範囲で変化させた試料でシフト電流を評価し、シフト電流が欠陥量によらず常に一定値であることを明らかにした。また、分光手法によりシフト電流が表面再結合にもほとんど影響されないことを明らかにした。この結果はシフト電流がバルク内部および表面に対して高い堅牢性を持っていることを示しており、シフト電流の低エネルギー散逸性のより強い証拠である。

A-2 シフト電流の高速応答性の実証

光学遷移と同時に実空間で電子の波束が変位して発生するシフト電流は、超高速の応答性を持つことが期待される。そこで、超短パルスレーザーで試料を励起し、発生するシフト電流のダイナミクスをテラヘルツ放射分光測定によって調べた。その結果、サブピコ秒のパルス幅の励起光に対し、ほぼ同じ時間スケールでシフト電流が応答していることを明かし、シフト電流の超高速応答性を実証することができた（研究成果リストの 4）。

B. シフト電流の巨大化に向けた物質探索

ベリー位相由来の分極成分が支配的である電子型の強誘電体は、同じくベリー位相の関与するシフト電流も大きい可能性があると考え、代表的な電子型強誘電体である有機電荷移動錯体の TTF-CA のシフト電流特性を調べた。その結果、既報物質中で最大のシフト電流発生の性能指数を観測し、電子型強誘電性を持つ物質がシフト電流光電変換材料として有望であることを示した（研究成果リストの 1）。

C. 薄膜試料を用いたシフト電流光電変換のデバイス動作実証

シフト電流光電変換のデバイス動作実証に向けて、可視光応答性を持つヨウ化物強誘電体 SbSI の薄膜作製に取り組んだ。Sb₂S₃と SbI₃の化合物を原料とする分子線エピタキシー法により、分極軸が基板面に垂直に配向した薄膜の作製に初めて成功した。また作製した薄膜が期待通り強誘電性を示すことも確認した。（研究成果リストの 5）

(2) 詳細

研究テーマ A 「シフト電流の基礎学理の解明」

波動関数のベリー位相に駆動されるシフト電流は、通常の電場に駆動される光電流とは異なる性質を持っていることが期待される。特に低エネルギー散逸性と高速応答性は、シフト電流が示す顕著でかつ応用上も重要な性質である。そこで、可視光に強い応答性を持ち、かつ強誘電性を示す代表的な物質であるヨウ化硫化アンチモン(SbSI)の単結晶試料を用いて、シフト電流の欠陥耐性とパルス光に対する高速応答性の実証を行った。

A-1 シフト電流の欠陥耐性の実証

光電流を測定するためには、一般的に何らかの電極を通して試料にコンタクトを取る必要があるが、試料と電極界面で散逸要因があるとシフト電流の非散逸性が隠れてしまう。そこでまず、シフト電流の取出しに対する電極の影響を調べた。図 2(a)のように SbSI 単結晶の分極軸に沿って電極を配置し、白色光照射で発生するシフト電流を観測した。図 2(b)に示すように、観測されるシフト電流は電極材料によって大きく変化し、電極材料の仕事関数が深くなるにつれて系統的に大きくなっていった。この結果は、図 1(b)挿入図に示す SbSI のバンドと電極のフェルミレベルのエネルギー位置関係より、 p 型半導体である SbSI の多数キャリアと良好なコンタクトが得られる仕事関数の深い電極を用いると効率的にシフト電流を取り出すことができることを示唆している。さらに上記の結果はシフト電流が多数キャリアによって駆動されていることを示している。これは、一般的な p - n 接合における光電流が少数キャリア駆動であるのとは大きく異なる。

最も大きなシフト電流が得られた Pt 電極試料における、光照射下での電流電圧(I - V)特性の温度依存性を図 2(c)に示す。ゼロバイアスで有限の光電流が観測されており、これがシフト電流である。シフト電流はほとんど温度によって変化していない。一方、 I - V 特性の傾きは電場印加によって生じた光電流を示しており、こちらは低温に向かって急激に減少しており、この変化は 4 桁にも及ぶ。光キャリア量と光キャリア寿命の温度依存性は小さいと考えられることから、電場による光電流の温度変化は移動度の変化に起因する。それにもかかわらずシフト電流が温度変化しないことは、シフト電流が移動度の影響を受けない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に反比例して増加し、最低温では試料によっては数 100 V もの高い電圧が観測されている。

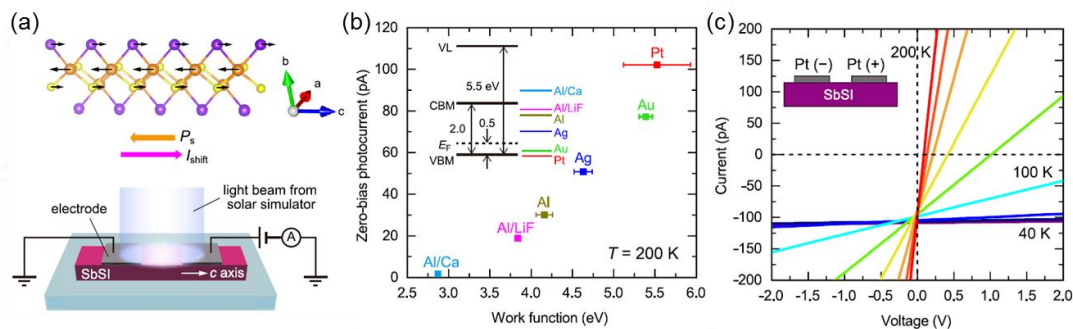


図 2 (a) SbSI の結晶構造と光電流の測定配置の概念図。(b) 電極の仕事関数と観測されたシフト電流の大きさの関係。挿入図は SbSI と電極のバンドのエネルギー位置関係。(c) Pt 電極の場合の光照射下での電流電圧特性の温度依存性。

次にシフト電流に対する欠陥の影響を調べた。結晶中の格子欠陥は、キャリアの後方散乱や再結合を誘起し、通常の電流にとってエネルギー散逸を増大させる要因である。一方、トポロジカルな起源を持つシフト電流は、そのような欠陥の影響を受けにくいとされるが、それを実験的に示した例はなかった。

欠陥耐性の実証には、SbSI の単結晶試料が合成時のわずかな条件の違いによって暗伝導度が数桁も変化することを利用した。温度依存性を解析した結果、この暗伝導はフェルミレベ

ル近傍にある欠陥準位間を通した Variable-range hopping (VRH) で生じており、その欠陥準位密度が試料によって大きく異なることがわかった (図 3(a))。暗伝導度が系統的に異なる代表的な 6 個の試料 (A-F) を選びその暗伝導度とシフト電流の温度依存性を調べた。試料 A と F の間で VRH に寄与する欠陥準位密度は 5 桁も異なるにも関わらず、シフト電流は試料によらず一定であった (図 3(a))。この結果は欠陥に対するシフト電流の高い堅牢性の明確な証拠である。

さらに、シフト電流に対する表面欠陥の影響を光電流作用分光法により調べた。試料表面では、ダングリングボンドなどの影響を受け、電子は試料内部に比べてさらに強い散乱や再結合を受ける。図 3(b) の上図は電場印加下で生じる光電流 (光伝導) の作用スペクトル、下図は電場を印加せずに測定した光電流すなわちシフト電流の作用スペクトルを示す。電場下でのスペクトルはバンド端付近でピークを持ち、高エネルギー側では吸収係数が増加しているにも関わらず光電流のスペクトル強度は急激に減少し、3 eV ではほとんど消失してしまっている。高エネルギー側でスペクトル強度が消失する原因は、吸収係数が大きくなると表面付近でのみ光キャリアが生成されるようになり、キャリアが強く表面散乱や再結合の影響を受けて伝導度が減少するためである。一方、シフト電流のスペクトルはバンド端で急峻に立ち上がり、高エネルギー側でもスペクトル強度がほとんど落ちていない。この結果は、シフト電流が表面欠陥の影響も受けていないことを示している。以上より、シフト電流が試料内部及び表面のどちらの欠陥に対しても強い耐性を持ちエネルギー散逸の少ないトポロジカルな電流であることを実証できた。

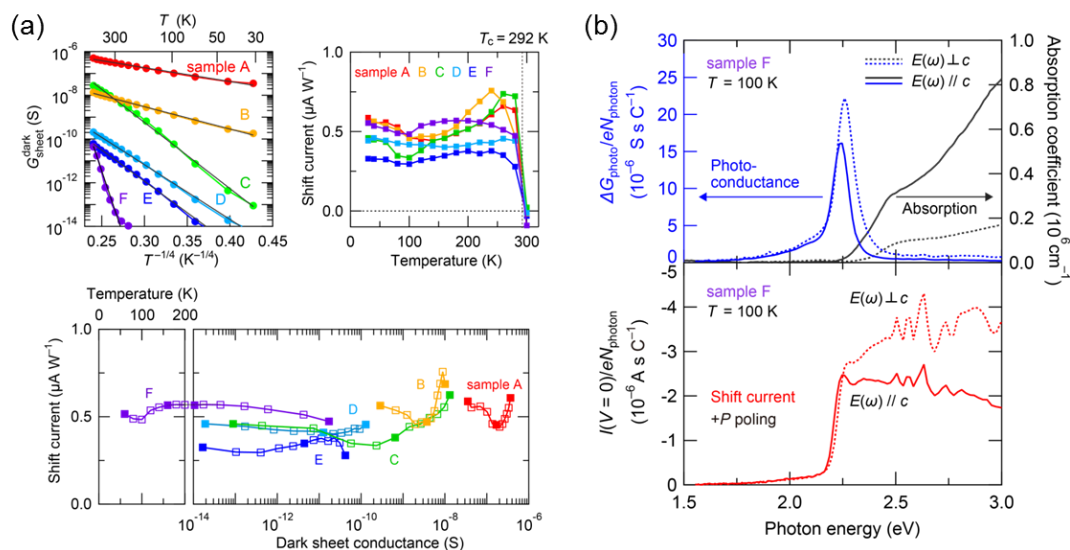


図 3 (a) SbSI の暗伝導度とシフト電流の温度依存性。暗伝導度は $T^{-1/4}$ にスケールしており、variable-range-hopping による伝導であることがわかる。(b) (上図) 外部バイアス印加下の光電流 (光伝導) と吸収係数のスペクトル。(下図) ゼロバイアスでの光電流 (シフト電流) のスペクトル。

A-2 シフト電流の高速応答性の実証

シフト電流は光学遷移と同時に電子の波束が実空間変位して発生する光電流であるため、光学遷移に近い時間スケールで電流応答が起こることが期待される。そこで、パルス光で SbSI の単結晶を励起し、発生するシフト電流の過渡応答をテラヘルツ放射分光測定によってシフト

電流の応答性を調べた。図 4(a)に示すように、パルス光が試料中にシフト電流を誘起すると、荷電粒子の運動により電磁波が放射される。励起光としてパルス幅サブピコ秒の超短パルスレーザーを用いた場合テラヘルツ帯域の電磁波が発生し、この波形を解析することで電流のダイナミクスを再現することができる。

図 4(b)は励起パルス光のエネルギーを変えた時のテラヘルツ放射の応答である。バンドギャップ(~ 2 eV)以上と以下で波形が変化していることがわかる。バンドギャップ以下でのテラヘルツ放射の原因は、光の電場で分極が変化することで生じる光整流と呼ばれるもので、これは実電流を発生しない。一方バンドギャップ以上のエネルギーで励起すると光整流とシフト電流の両方から由来するテラヘルツ放射が起こる。これを因子解析してシフト電流由来の成分を抽出し、装置関数を考慮して電流の応答に変換した。

図 4(c)は得られたシフト電流の過渡応答である。励起光のパルス幅 130 fs とほぼ同じパルス幅のシフト電流が発生しており、シフト電流が超高速応答性を持つことが示されている。さらに励起光と同時に発生する電流成分に加えて、遅れて逆向きに流れる成分や遅い緩和成分も観測されている。これらは脱励起過程での放射再結合やフォノンによる散乱の効果が現れていると考えられる。

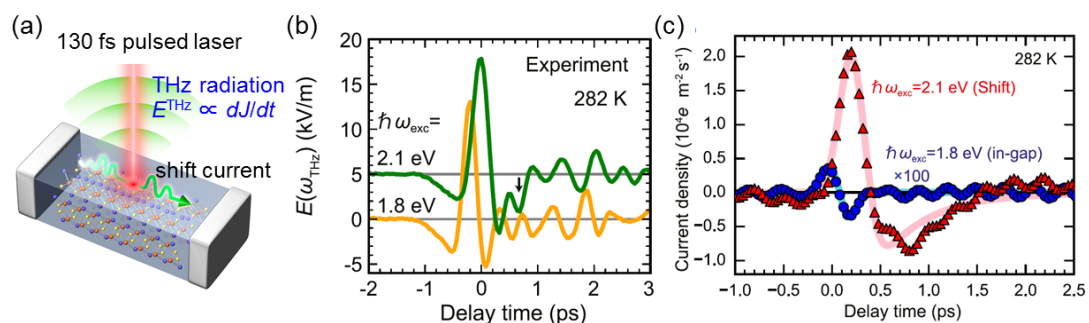


図 4 (a) THz 放射分光によるシフト電流のダイナミクス観測の概念図。(b) バンドギャップ以上 (2.1 eV)と以下(1.8 eV)で励起した場合の THz 放射の時間波形。(c) THz 放射の解析から得られたシフト電流の過渡応答。

研究テーマ B 「シフト電流の巨大化に向けた物質探索」

シフト電流光電変換の実用応用に向けて、格段に大きなシフト電流発生能を持つ物質を開拓する必要がある。しかし、どのような物質を選べばシフト電流が大きくなるのか明確な指針は存在しなかった。そこで、以下のような考えのもとにターゲットとする物質を選定した。

結晶中の電気分極には、電荷を持ったイオンの変位によって生じるイオン分極と、電子分布の非対称性によって生じる電子分極の 2 種類が存在する。現代的な観点では電子分極は占有バンドのベリー位相で与えられる。一方、シフト電流の大きさは基底状態と励起状態のベリー位相の差に比例する。したがって電子分極とシフト電流は一対一に対応するわけではないが、基底状態のベリー位相が大きい物質では光励起による位相変化も大きくなるのではないかと考えた。

そのような条件を満たす物質として、有機電荷移動錯体の tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA)を選んだ。この物質は、図 5(a)に示すようにドナー分子の TTF とアクセプター分子の

CA が交互積層した構造を持ち、 $T_c = 81$ K 以下で自発分極が発生して強誘電性を示す。この自発分極には 2 つの起源があり、一つはドナーアクセプター分子が変位して二量体を組むことによって生じるイオン分極、もう一つは二量体化した分子間での電荷移動によって生じる電子分極である。TTF-CA では電子分極の方が 10 倍以上大きいことがわかっており、代表的な電子型の強誘電体とされている。

TTF-CA の単結晶を用いて光起電力効果を調べた。図 5(b)に示すように、 T_c でゼロバイアスの光電流、すなわちシフト電流が急激に立ち上がるのが観測された。低温でシフト電流が消失してしまっているのは、TTF-CA ではまだ電極を最適化できていないためである。

図 5(c)は TTF-CA の光学伝導度スペクトルとシフト電流の作用スペクトルを示す。光学伝導度は 0.5 eV に電荷移動励起子の形成によるピークを示し、このエネルギーが半導体におけるバンドギャップに相当する。シフト電流はこの直上の 0.6 eV から立ち上がり、中赤外から紫外に至る広い帯域で電流発生が観測されている。この作用スペクトルから、グラス係数と呼ばれるシフト電流の非線形光学伝導度を吸収係数で割った値を求めた。グラス係数はシフト電流発生の性能指数に相当する。図 5(d)に示すように、TTF-CA は既報物質で最大のグラス係数を持つことがわかった。以上から、電子型強誘電性を示す有機電荷移動錯体がシフト電流発生に適した電子構造であることが実証された。また、有機電荷移動錯体は光学ギャップが中赤外域にあることから、赤外光による発電という点でも優れた物質であることが示された。

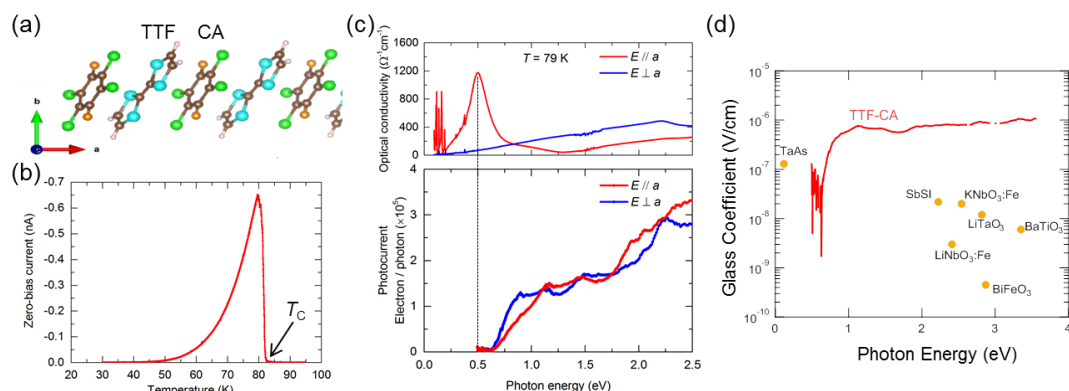


図 5 (a) TTF-CA の結晶構造。(b) ゼロバイアス光電流(シフト電流)の温度依存性。(c) 上図 TTF-CA の光学伝導度スペクトル、下図 シフト電流スペクトル。(d) TTF-CA のグラス係数と他の物質との比較。

研究テーマ C 「薄膜試料を用いたシフト電流光電変換のデバイス動作実証」

シフト電流光電変換のデバイス動作実証に向けて、可視光に対してシフト電流発生能を持つ物質の薄膜化に取り組んだ。薄膜の利点は単なる大面積化や効率の評価といったことにとどまらず、将来的にヘテロ接合化による効率向上も期待できる。

対象とした物質は、バルク試料で既にシフト電流を観測している SbSI である。SbSI の薄膜作製は、化学気相輸送法やスピンコート法による先行研究があるが、いずれも多結晶の薄膜しか得られていない。本研究では高品質の薄膜を作製するために、 Sb_2S_3 と SbI_3 の化合物をソースとする分子線エピタキシー(MBE)法を用いた。 Sb_2S_3 は通常の K セルでの蒸着が可能であるが、 SbI_3 は蒸気圧が非常に高いため通常の K セルでは安定したフラックス制御ができなかつ

た。そこで図 6(a)に示すようなバルブドセルを導入し、安定した SbI_3 フラックスの供給を可能にした。成膜プロセスはまず、 Sb_2S_3 に対して SbI_3 のフラックスを 10 倍以上大過剰で供給し、室温でアモルファス膜を形成した。この膜を密閉容器に入れて 150°C でアニールすることで結晶化した。薄膜を普通にアニールすると、結晶化過程でランダムに結晶化が起これ、薄膜の不均一性や表面の凹凸が激しくなることがわかった。そこで、アニール前に原子層堆積法による Al_2O_3 の薄膜(膜厚 2 nm)で SbSI の表面をキャップすることで、アニール後も均一で平坦な薄膜を得た。

図 6(b)に作製した薄膜の X 線回折パターンを示す。 SbSI (002)の明瞭な回折ピークが観測されており、その他のピークは見られないことから、分極軸である c 軸が基板面に垂直に揃った配向膜の作製に成功していることがわかる。さらに吸収スペクトルから求めた薄膜のバンドギャップは間接が 1.9 eV, 直接は 2.1 eV であり、バルク結晶とほぼ同じ値を持つことを確認している。図 6(c)は強誘電転移温度以下で測定した圧電応答力顕微鏡(PFM)の結果である。電場による圧電応答の位相成分の 180° 度変化および明瞭なヒステリシスの観測に加えて、電場による分極ドメインの書き込みにも成功しており、薄膜が強誘電状態になっていることが確認できた。

現在バッファ層の導入などによる SbSI 薄膜の結晶性の更なる向上に取り組んでおり、結晶性を高めた薄膜に透明電極を配置して基板面に垂直方向の光起電力測定を行い、シフト電流光電変換のデバイス動作実証の準備を進めている。

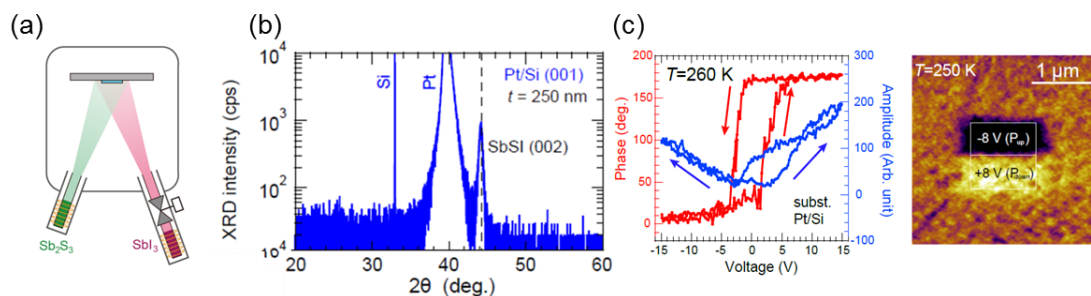


図 6 (a) MBE 法による SbSI 薄膜作製の概念図。(b) Pt/Si(001) 及び $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上に作製した SbSI 薄膜の X 線回折パターン。(c) Pt/Si 上の SbSI 薄膜の PFM 測定の結果。

3. 今後の展開

本研究では有機の電子型強誘電体の TTF-CA が高いシフト電流発生能を持つことを明らかにした。しかし TTF-CA は強誘電転移温度が低温であるため、実用化に向けて今後より高い転移温度を持つ物質を開拓していく。また、シフト電流の大きな物質の候補を絞り込むにプロセスで、第一原理計算や機械学習による支援も取り入れる。

デバイス動作実証に関しては、現在確立しつつある MBE 法による SbSI 薄膜の成膜技術をヘテロ接合の作製に発展させる。本研究では SbS に研究対象を絞ったが、この物質はヨウ素を別のハロゲンに置換することでバンドギャップやバンド位置を変えることができることが知られている。この特性を生かしてヘテロ接合を作製し、シフト電流を妨げる還流電流を減らし変換効率の向上を図る。さらに近年、ペロブスカイト型ハライドにおいて新しい可視光応答型の強誘電体が相次いで報告されており、現在取り組んでいるヨウ化物薄膜作製技術を生かしてこのような新物質の開拓にも取り組む。

さらに、本研究で実証したシフト電流の低散逸性や高速応答性は、環境発電素子のみならず光センサやイメージセンサにおいても強く要望される特性である。今後はより広い応用用途を視野に入れたシフト電流の研究を展開していく。

4. 自己評価

バルク光起電力効果の学理の解明に関しては、その起源であるシフト電流の低散逸性や高速応答性を明確に示すことができ、研究提案時の目標以上の成果が得られた。これらの成果は、既存の光電変換方法に対するシフト電流光電変換の高い優位性を示しており、革新的な光電変換素子の実現を期待させるものである。この点で、本研究成果は科学技術及び社会・経済への大きな波及効果を持つと考えられる。また光電変換効率の向上に向けた大きなシフト電流発生能を持つ物質の開拓に関しても、有機の電荷移動錯体において最高の性能指数を観測し、今後の物質開発の指針を示すことができた点で研究目標はほぼ達成できた。一方で、可視・赤外光に対する 1% 以上の変換効率を薄膜デバイス構造で実現するという目標を掲げていたが、これは達成できなかった。その理由は、薄膜化の対象として SbSI を選んだが、ヨウ化物薄膜の MBE 成長がこれまでほとんど前例がなく、それに一から挑戦したため成膜技術の確立に時間がかかってしまったためである。しかしながら、様々な問題を解決して配向膜の作製に既に成功している。この過程で培った成膜技術はハライド薄膜における光電子機能の研究に今後大きな発展をもたらすことが期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Nakamura, S. Horiuchi, F. Kagawa, N. Ogawa, T. Kurumaji, Y. Tokura, and M. Kawasaki, “Shift current photovoltaic effect in a ferroelectric charge-transfer complex”, Nat. Commun. 8, 281 (2017).
2. M. Nakamura, H. Hatada, Y. Kaneko, N. Ogawa, Y. Tokura, and M. Kawasaki, “Impact of electrodes on the extraction of shift current from a ferroelectric semiconductor SbSI”, Appl. Phys. Lett. 113, 232901 (2018) (selected as a featured paper).
3. T. Morimoto, M. Nakamura, M. Kawasaki, and N. Nagaosa, “Current-voltage characteristic and shot noise of shift current photovoltaics”, Phys. Rev. Lett. 121, 267401(2018).
4. M. Sotome, M. Nakamura, J. Fujioka, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, and N. Ogawa, “Spectral dynamics of shift current in ferroelectric semiconductor SbSI” Proc. Natl. Acad. Sci. USA 116, 1929–1933 (2019).
5. S. Inagaki, M. Nakamura, H. Hatada, R. Nishino, F. Kagawa, Y. Tokura, and M. Kawasaki, “Growth of visible-light-responsive ferroelectric SbSI thin films by molecular beam epitaxy” Appl. Phys. Lett. 116, 072902 (2020).
6. M. Nakamura, H. Hatada, Y. Kaneko, N. Ogawa, M. Sotome, Y. Tokura, and M. Kawasaki, “Non-local photocurrent in a ferroelectric semiconductor SbSI under local photoexcitation” Appl. Phys. Lett. 116, 122902 (2020).

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発 明 者: 中村優男、川崎雅司、十倉好紀、永長直人、森本高裕、金子良夫

発明の名称: 光電変換素子、光センサ、発電装置、及び光電変換方法

出 願 人: 理化学研究所

出 願 日: 2018/1/5

出 願 番 号: 特願 2018-000543

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. 中村優男, “強誘電半導体を使った新しいシフト電光電変換の基礎と応用” 強誘電秩序とその操作に関わる研究グループ主催第 7 回研究会, 名古屋, 2018 年 9 月 (招待講演)
2. 中村優男, “有機電荷移動錯体におけるシフト電流光電変換” 日本化学会 第 99 回春季年会, 神戸, 2019 年 3 月 (招待講演).
3. Masao Nakamura, “Potentials of organic ferroelectrics in shift current photovoltaics” CEMS Topical Meeting on Organic Photoelectronics, Wako, 2019 年 6 月 (招待講演).
4. 中村優男, “強誘電半導体における低散逸で高速応答のシフト電流光電変換” 応用物理学会 秋季学術講演会, 札幌, 2019 年 9 月 (招待講演).
5. Masao Nakamura, “Shift current: a new perspective on ferroelectric photovoltaics” Materials Research Meeting 2019 (MRM2019), Yokohama, 2019 年 12 月 (招待講演).

受賞

1. 理研梅峰賞 “強誘電体におけるシフト電流のトポロジカルな特性の実証” 2020 年 3 月

著作物

1. 小川直毅, 五月女真人, 中村優男, 森本高裕 “光起電力の新しい量子力学的描像「シフト電流」” 日本物理学会誌 75, 154 (2020)

プレスリリース

1. “量子力学的な作用による光電変換を実証” 2017 年 8 月 21 日
RIKEN Research “Solar cells with a quantum shift” 2017 年 12 月 8 日