

# 二次元半導体ヘテロ界面における磁気バルク光起電力効果の実証

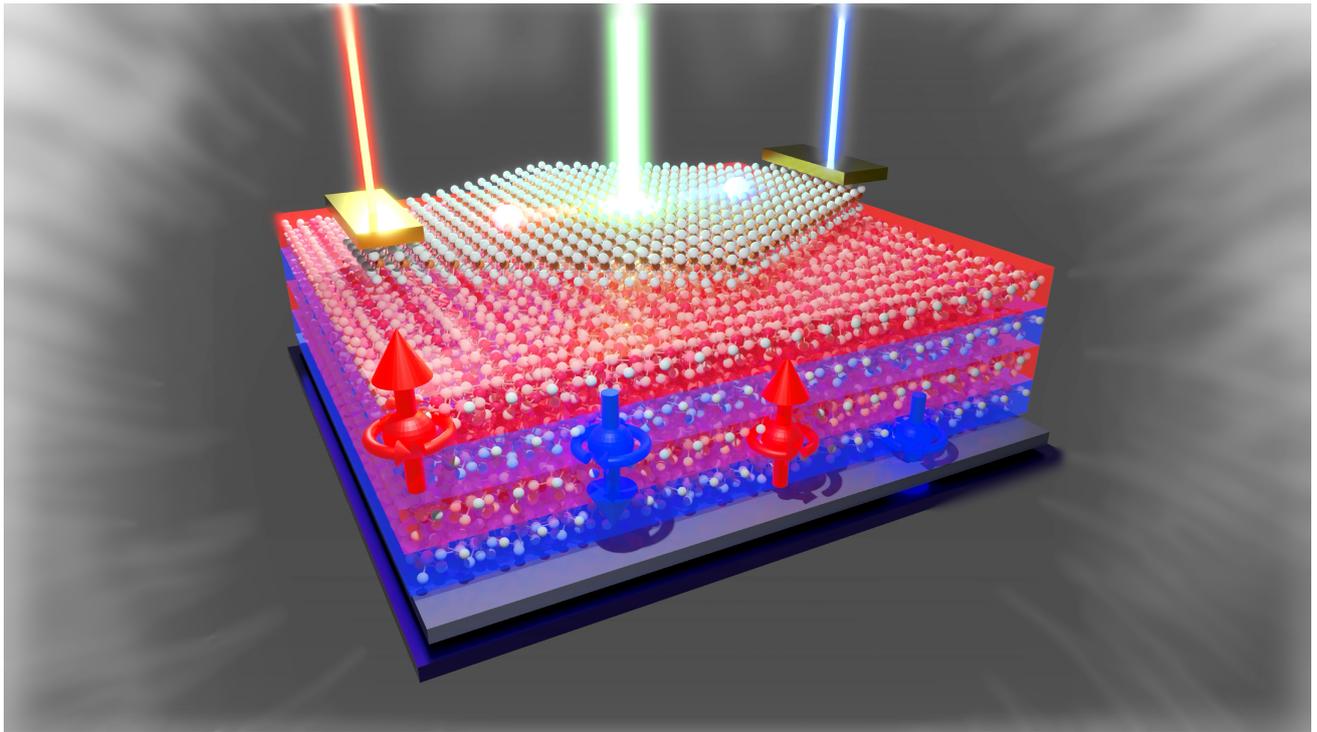
## －量子力学的な効果を利用した太陽電池デバイスへの新たな設計指針－

### 概要

従来の太陽光電池で用いられている p-n 接合による光起電力効果は、その電圧および光電力変換効率に原理的な限界が存在しています。これに対して量子力学的現象から生じるバルク光起電力効果には、そのような原理的な制約が存在せず次世代の太陽光電池応用に向けて注目を集める一方で、その現象の本質的な理解や探索は十分ではありませんでした。

朝田秀一 エネルギー科学研究科博士課程学生、物質・材料研究機構の渡邊賢司 特命研究員、谷口尚 理事、篠北啓介 エネルギー理工学研究所 助教（研究当時、現：分子科学研究所准教授）、松田一成 同教授らの研究グループは、わずか原子数層の薄さの二次元半導体と磁気層状物質を重ねたデバイスを作製し、磁性状態（スピンの向き）によるバルク光起電力の変化を観測しました。その結果、一般にバルク光起電力効果として知られるシフト電流以外に、磁気注入電流と呼ばれる光電流を同時に観測することに成功しました。さらにこの磁気注入電流は磁性状態によって変化し、光電流を増幅させることが可能であることを示しました。本研究は、バルク光起電力効果を用いた太陽光電池デバイスの開発に新たな指針を与えるものです。

本研究成果は、2025 年 5 月 24 日に、国際学術誌「*Nature Communications*」にオンライン掲載されました。



図：観測に成功した磁気バルク光起電力効果とそのデバイスのイメージ図

## 1. 背景

従来の太陽光電池で用いられている  $p$ - $n$  接合による光起電力効果は、その電圧および光電力変換効率に原理的な限界が存在しています。これに対して量子力学的現象から生じるバルク光起電力効果には、そのような原理的な制約が存在せず次世代の太陽光電池応用に向けて注目を集める一方で、その現象の本質的な理解や探索は十分ではありませんでした。近年、それまで謎に包まれていたバルク光起電力効果の正体は、空間反転対称性が破れた物質における、電子の光励起に伴う空間的な不均等移動（シフト）に起因した、シフト電流という現象であることがわかってきました。更に、運動量空間での不均等な光励起による注入電流など、シフト電流以外にもいくつかの現象が複合し観測されたものが、バルク光起電力効果であると理解されつつあります。しかし、電子の自転であるスピンの関与し時間反転対称性が破れた状態の物質、つまりは磁性物質におけるバルク光起電力効果はこれまで実験的に解明されていませんでした。これは、シフト電流などが発生する条件として空間反転対称性の破れが必要であり、対象となる物質に強い制約がありその例が極めて限られていたためです。

## 2. 研究手法・成果

我々は、これまで実験的に明確でなかった時間反転対称性が破れた状態におけるバルク光起電力効果を観測するために、二次元半導体である二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) と磁気層状物質である四硫化クロム燐 ( $\text{CrPS}_4$ ) の人工ヘテロ構造デバイスを作製しました。この二つの物質は対称性が異なり、それらを重ねた界面において人工的に空間反転対称性が破れた状態が生じます。さらにこのデバイスに対して、温度と外部磁場を操作することで、時間反転対称性が破れた磁性状態による自発的光電流の振る舞いを調べました。すると、スピンの交互に揃う磁性転移温度（反強磁性）以下の領域で急激な自発電流の変化を観測し、その変化はデバイスによって減少・増幅どちらの場合も観測できました。さらに、外部磁場によって積極的にスピンの向きを変えるなど磁性状態を変化させたところ、それに強く依存した自発電流が観測されました。これらの結果により、磁気注入電流と呼ばれる新たな光起電力効果を発生させ、なおかつ操作することが可能であることが示されました。

## 3. 波及効果、今後の予定

自然界には存在しない、人工的に空間反転対称性を破った本デバイスは、バルク光起電力効果を発現する太陽電池デバイスの開発に有望な新たなプラットフォームと言えます。さらに、今回我々が設計した空間反転・時間反転両方の対称性が操作できるデバイスは、この特異な現象の本質を理解するための非常に興味深い研究対象だと考えられます。さらに、本研究で磁気注入電流はシフト電流と共存することが示され、より効率的な太陽電池デバイスや磁場による光電変換効率の向上などに向けた活用が期待されます。

## 4. 研究プロジェクトについて

科学研究費助成事業 基盤研究(S)「原子層人工ヘテロ構造におけるバレースピン量子光学の開拓と応用」20H05664、学術変革領域研究(A)「2.5次元構造の分析技術開発」21H05235、「2.5次元物質科学の総括」21H05232、挑戦的研究(萌芽)「バレースピン制御とデバイス応用：バレートロンクスに向けた課題と挑戦」22K18986、基盤研究(S)「低次元状態の埋め込みに基づく新物質科学」23H05469、基盤研究(B)「モアレ超構造における協力的量子光学現象の開拓」21H01012、科学技術振興機構 (JST) 創発的研究支援事業「半導体モアレ超構造を用いた量子電磁力学の創生」MJFR213K、科学技術振興機構 (JST) 戦略的研究推進事業「二次元半導体・ヘテロ構造の量子光プラットフォームの構築と応用」MJCR24A5、基盤研究(A)「窒化ホウ素の科

学のための高品位単結晶創製」 20H00354、学術変革領域研究(A)「2.5次元構造体のための物質創製」21H05233、文部科学省元素戦略プロジェクト／研究拠点形成型 MXP0112101001 の支援を受けて行われました。

#### <用語解説>

1. 空間反転・時間反転対称性：言葉の通り、空間や時間を反転するような操作を考えたときに、同じ状態かどうかを示す概念。空間反転対称性は結晶構造に対して、回転対称や鏡面对称が定義され、異なる対称性を持つ物質同士を重ね合わせたヘテロ界面において、人工的に破ることができる。
2. バルク光起電力効果：p-n 接合とは異なり、バンドギャップに縛られた内部電位によるものではなく、光励起された電子が自発的に移動し、光電流を取り出せる現象。歴史的に、バルク物質においてバンドギャップを大きく超える開放電圧が観測されていたことから、異常光起電力やバルク光起電力効果と呼称されていた。その原理は近年に解明されつつあり、バルク光起電力効果にはシフト電流や注入電流など、複数の光起電力効果が関与している。
3. シフト電流：バルク光起電力効果の一種。空間反転対称性が破れた物質に光をあてると、光励起した電子が空間的に不均等な移動をすることで、自発的な光電流が発生する。
4. スピン：電子の自転（角運動量）であり、アップ・ダウンのどちらかの状態をとる。強磁性・反強磁性などの磁気秩序状態では、このスピンの方向に揃っている。時間が反転した操作を考えたとき、自転は逆向きになりスピンのアップ・ダウンは反転するため、磁気秩序状態では時間反転対称性が破れている。

#### <研究者のコメント>

「人工ヘテロ界面を用いたこのバルク光起電力デバイスは設計の自由度が高く、理論研究での予言を実証する非常に面白い研究対象です。しかし、実際にデバイスを作製・測定するには多くの壁があり、指導教官や共著者の方以外にも、多くの方に助けられ実現に至りました。この場を借りて、改めて感謝いたします。」（朝田秀一）

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Nonlinear photovoltaic effects in monolayer semiconductor and layered magnetic material hetero-interface with  $P$ - and  $T$ - symmetry broken system

（単層半導体と磁気層状半導体における空間反転・時間反転対称性が破れたヘテロ界面における非線形光起電力効果）

著者：Shuichi Asada, Keisuke Shinokita, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kazunari Matsuda

掲載誌：Nature Communications DOI：10.1038/s41467-025-58918-9