

令和 3 年 5 月 30 日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23592

研究課題名（和文）超分子強誘電体における新規光電変換の時空間分解光学解析

研究課題名（英文）Spatio-temporal optical analysis of novel photon conversion mechanisms in supramolecular ferroelectrics

研究代表者

野間 大史（Noma, Taishi）

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：30846283

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、キラルなサブファロシアニンの単結晶において、新しい光電変換プロセスであるシフトカレントが発生することを光電流の偏光依存性の測定から実証した。また、キラルペロブスカイトの単結晶の表面に光を当てたときと単結晶/電極界面に光を当てたときで流れる光電流の偏光依存性が異なることを発見した。これは単結晶表面と単結晶/電極界面で異なる光電変換現象が起きていることを示唆しており、キラルペロブスカイトの光電変換メカニズムの解明につながる重要な成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で測定に成功したシフトカレントは物質の反転対称性の破れによって生じる新奇的な光電変換プロセスである。先行研究で評価されてきた無機結晶のシフトカレントとは異なり、分子のキラリティなど有機材料特有の性質に起因して発生している点が新しく学術的に意義がある。またシフトカレントは原理的にエネルギー損失が少なく、高性能な光電変換素子を設計することが可能である。将来は太陽光発電などの再生可能エネルギーの普及に貢献でき、その社会的意義は大きいと言える。

研究成果の概要（英文）：In this study, the light polarization dependence of photocurrent revealed that a novel photoelectric conversion mechanism “shift current” is generated from chiral subphthalocyanine single crystals. It was also found that the light polarization dependence of the photocurrent of chiral perovskite single crystals is different at the crystal surface and at the crystal/electrode interface. This suggests that different photoelectric conversion phenomena occur at the crystal surface and at the crystal/electrode interface, which is an important result leading to the clarification of the photoelectric conversion mechanism of chiral perovskites.

研究分野：応用物理物性

キーワード：超分子 極性 キラリティ 光電変換 シフトカレント 光第二高調波発生

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強誘電体などの極性材料はメモリデバイスなどに応用されているが、近年では太陽電池へ導入することで高効率の光電変換を実現した例が報告されている。また最近では TTF-CA という有機強誘電結晶において、シフトカレントと呼ばれる新規な量子力学的光電変換プロセスが提案されている。これは物質の空間反転対称性の破れに由来して生じる光電流であり、原理的にエネルギー損失が小さいことから、高性能な光電変換素子の実現が期待できる。一方、有機分子の集合体である「超分子」では秩序-無秩序型の新しい強誘電性が発現するなど、超分子の極性材料も知られるようになった。超分子では、水素結合などによって自発的にマクロな集合体秩序構造を形成しており、結晶系を基体とした多くの強誘電体とは極性発現機構が異なるほか、溶液塗布による成膜も可能である。しかしながら、極性が発現する超分子は設計が難しいゆえ研究例が少なく、その光電変換現象の解明は進んでいない。

2. 研究の目的

本研究では、サブフタロシアニンをはじめとする超分子の極性材料に着目し、極性を介して生じる新規な光電変換現象の探求を行う。極性構造は光第二高調波発生 (SHG) などの偶数次の非線形光学効果と相関があるため、非線形光学効果に基づいた新規な時空間測定システムを構築することで、時間・空間双方に依存した光電変換メカニズムやキャリアダイナミクスについての議論を行うことが可能である。本研究では、時空間双方での解析を可能とする非線形光学測定系を構築することにより、極性半導体におけるシフトカレントなどの新奇な光電変換原理を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

本研究で用いるサブフタロシアニンは、研究協力者が合成したものの提供を受けることができる。研究代表者は、入手した粉末状態のサブフタロシアニンを、加熱して液晶セル中に注入することで超分子膜を得ることができる。また、本研究ではこの他にも適宜新奇極性材料の評価を行うが、合成が比較的容易な材料に関しては自身で合成することとした。

(2) 測定方法

非線形分光の空間分解測定と時間分解測定を同時に行う測定系を構築する。ここでは波長可変のフェムト秒レーザーを用いてレーザー光を試料に照射し、発生した半波長の SHG 信号を光学フィルタや分光器により取り出して光電子増倍管で検出する。従来の時間分解の測定系にピエゾステージを導入して SHG 信号の空間分布をマッピング可能とする SHG 顕微鏡を構築し、光照射による光電流の発生と極性ドメインの関係を可視化する。これによりピコ秒領域で起きるシフトカレントの発生過程と、その他薄膜/電極界面の電界によって生じる光起電力との切り分けを行う。

4. 研究成果

(1) 得られた主な成果

① キラルサブフタロシアニンの光電流の偏光依存性の解析

本研究は極性を有するサブフタロシアニンの評価から着手したが、研究期間中に研究協力者よりキラリティを有するサブフタロシアニンの単結晶を新たに入手できるようになった。当材料は極性に加えてキラリティも有する系であり、反転対称性が破れていることからシフトカレントの発生が見込まれる。また、お椀状の極性分子を同じ向きに配列させるか、あるいは交互に反対向きに配列させるかで極性結晶と無極性結晶を作り分ける手法も確立されており、これらの差異を明らかにできれば学術的にも興味深い。以上の経緯から、キラルなサブフタロシアニンの単結晶の評価に新たに取り組むことにした。

本研究では、シフトカレントが直線偏光によって発生することに着目し、光電流の入射偏光依存性を評価する測定系を構築した。キラルサブフタロシアニンの単結晶に直線偏光を照射すると、シフトカレントの理論と一致する方向に電流が流れることが明らかとなり、キラルサブフタロシアニンにおいてシフトカレントが発生することを実証できた。

② キラルペロブスカイトの SHG と光電流の解析

本研究期間開始直後、世界ではキラルペロブスカイトが新たに注目されるようになった。キラルペロブスカイトはキラル分子をペロブスカイトの無機結晶骨格に挿入した構造をとっており、分子のキラリティが無機結晶に転写して反転対称性が破れる新しい材料系である。そこで本研究では、このキラルペロブスカイトで発生するシフトカレントの評価に着手することにした。本研究では初めにキラルペロブスカイト薄膜から発生する SHG の測定に着手した。当初の計画では SHG の空間分解測定にピエゾステージを使用する予定であったが、購入手配や測定プログラ

ムの準備等に時間がかかってしまったため、代わりにガルバノミラーと電子増倍 CCD カメラを用いて SHG 顕微鏡を構築した。構築した SHG 顕微鏡を用いてキラルペロブスカイト薄膜から発生する SHG をイメージングすることに成功し、結晶性が高い膜ほど SHG 信号が大きくなるのが明らかとなった(図 1, 文献①)。

キラルサブフタロシアニンと同様に、キラルペロブスカイトの単結晶についても光電流の偏光依存性を確認した。エナンチオマーでは偏光依存性が顕著に見られるのに対し(図 2a)、ラセミ体では偏光依存性がほぼ見られず(図 2b)、シフトカレントの寄与を確認できた(文献②)。また、単結晶の表面に光を当てたときと単結晶/電極界面に光を当てたときで流れる光電流の偏光依存性が異なることを発見した。これは単結晶内部と単結晶/電極界面で異なる光電変換現象が起きていることを示唆しており、キラルペロブスカイトの光電変換メカニズムの解明につながる重要な成果である。

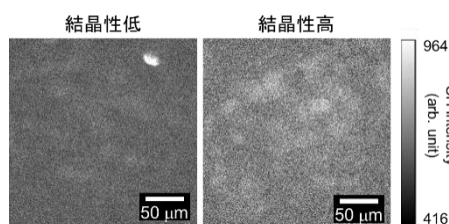


図 1 キラルペロブスカイト薄膜の SHG 顕微画像 文献①

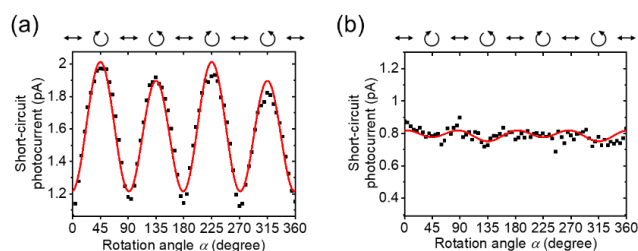


図 2 キラルペロブスカイト単結晶の光電流の偏光依存性 (a) $(R\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$ (b) $(rac\text{-MBA})_2\text{PbI}_4$ 文献②

③ キラルなポリマーから発生する SHG の偏光依存性の解析

太陽電池材料に用いられるキラルなポリマーの分子配向の効果を調べることを目的として、キラルなポリチオフェン薄膜に様々な偏光状態のレーザー光を入射させ、発生した SHG 信号の入射偏光依存性を解析した。分子が膜に対して垂直に配向すると SHG の垂直成分が相対的に強められることが明らかになった。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

シフトカレントは現在国内外で盛んに研究されているが(文献③)、無機強誘電材料が主流であり、有機分子や超分子でのシフトカレントの報告は少ない。これは、有機材料では極性をとる分子の設計が難しいからである。一方、キラルペロブスカイトは容易に極性構造を設計できることから光電変換現象について世界中で広く研究が行われているが、スピン物性の議論が中心になっており、シフトカレントについての議論は行われていない。本研究は、これら研究が十分に行われてきていなかった材料系のシフトカレントを、反転対称性の破れに基づいて直接的に評価した先駆的存在として位置づけられる。また、上記成果③の SHG の偏光依存性の解析については、従来キラル分子の磁気双極子遷移という基礎科学的な観点から研究が行われてきた背景があるが、本研究では太陽電池に用いられるキラルなポリマーの分子配向という、よりデバイス応用に即した解析を行うことができた。以上、本研究課題で扱った材料は多岐にわたっており、今後の新奇キラル材料や極性材料の開発に与えるインパクトは大きい。

(3) 今後の展望

本研究は当初材料の極性によって生じる光電変換現象を評価の対象としていたが、キラリティによって生じる光電変換現象の評価へと研究を進展させることができた。しかし、本研究で当初目標としていた非線形分光の時間分解と空間分解の同時測定は実現できておらず、今後の課題として残っている。本研究課題は今後も継続する予定であるため、SHG とシフトカレントの相関関係を時空間分解測定により解析することで、サブフタロシアニンなどの新奇材料の、極性やキラリティに起因する光電変換メカニズムを解明できると期待している。また今後は、キラリティと極性によって生じる新たなスピン物性の開拓にも挑戦したい。

<引用文献>

- ① 野間大史 et al., 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 10p-Z11-15, p. 11-154, 2020.
- ② 野間大史 et al., 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 17p-Z24-10, p. 11-234, 2021.
- ③ L. Z. Tan et al., *npj Comput. Mater.*, vol. 2, no. 1, p. 16026, 2016.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 野間大史, 宮島大吾, 荒岡史人	4. 巻 120
2. 論文標題 非線形分光測定によるキラルペロブスカイトの極性構造解析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 13-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 野間大史, 宮島大吾, 荒岡史人
2. 発表標題 シフトカレントの解析に向けたキラルペロブスカイトの非線形分光イメージング
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野間大史, 宮島大吾, 荒岡史人
2. 発表標題 非線形分光測定によるキラルペロブスカイトの極性構造解析
3. 学会等名 電子情報通信学会・有機エレクトロニクス研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野間大史, 宮島大吾, 荒岡史人
2. 発表標題 偏光照射によるキラルペロブスカイトのシフトカレントの評価
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野間大史, Wang Fanji, 但馬敬介, 荒岡史人
2. 発表標題 SHG法を用いたキラルポリチオフェンの磁気双極子遷移の探究
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taishi Noma, Fanji Wang, Keisuke Tajima, Fumito Araoka
2. 発表標題 Nonlinear optical study for searching magnetic dipole transition processes of chiral organic molecules
3. 学会等名 CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry & Functional Materials 2019 (CEMSupra2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野間大史, Wang Fanji, 但馬敬介, 荒岡史人
2. 発表標題 SHG法によるキラルポリチオフェンの分子配向効果の検討
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------