

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14531

研究課題名（和文）非線形分光測定によるキラルペロブスカイトの光起電力効果の解析

研究課題名（英文）Analysis of photovoltaic effects of chiral perovskites by using nonlinear optical measurement

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） 3,600,000 円

研究成果の概要（和文）：有機無機ペロブスカイトのバルク光起電力効果はこれまで結晶中の分極に基づいた古典的な機構で説明されてきた。本研究では、キラル分子を挿入したキラルペロブスカイトのバルク光起電力効果が従来の古典的な機構ではなくシフト電流機構によって発生していることを非分極軸方向の光電流の偏光依存性および理論計算から実証した。シフト電流は超高速な応答性を示し、エネルギー非散逸であることから、光センサへの応用が期待できる。本研究によって有機無機ペロブスカイトの可能性を広げることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではキラルペロブスカイトのバルク光起電力効果がシフト電流機構によって発生していることを明らかにした。シフト電流機構は物質の反転対称性の破れによって生じる新奇な光電変換機構であり、これまで分極による古典的な光電変換機構が考えられてきた有機無機ペロブスカイトの研究において学術的に重要な意義を持つ。シフト電流は超高速な応答性およびエネルギー非散逸性を有することから光センサへの応用に適しており、今後は材料設計が容易な有機無機ペロブスカイトの活躍が期待できる。以上の点から本研究成果の社会的意義は大きいと言える。

研究成果の概要（英文）：Bulk photovoltaic effect (BPVE) in organic-inorganic hybrid perovskites (OIHPs) had been explained by the classical mechanism based on macroscopic polarization in crystals. In this study, we verified that the BPVE in chiral perovskites originates from the shift current mechanism rather than the classical mechanism, by measuring the light polarization dependence of the photocurrent along the nonpolar axis and performing theoretical calculations. Shift current exhibits ultrafast response and possesses a less-dissipative nature, which are promising for photodetector applications. This study has expanded the potential of OIHPs.

研究分野：応用物理物性

キーワード：キラルペロブスカイト キラリティ 分極 バルク光起電力効果 シフト電流 光第二高調波発生

### 1．研究開始当初の背景

バルク光起電力効果は従来の p-n 接合による光起電力効果とは異なり、材料のバルクで生じる。開放電圧が材料のバンドギャップに制限されないなどの特異な性質を持つことから注目されてきた。バルク光起電力効果の発生源は古くは物質中の巨視的な分極であるとされてきたが、近年は新たにシフト電流が提唱され、実験と理論の両面からバルク光起電力効果の発生源の正しい解釈として受け入れられつつある(文献 )。シフト電流は空間反転対称性の破れた材料に光を照射した際に電子雲の位置が実空間シフトする現象であり、超高速応答やエネルギー非散逸などの魅力的な性質を持つ。

近年、有機無機ペロブスカイトは合成が容易であるために盛んに研究が行われており、それに伴ってバルク光起電力効果の報告も急増している。例えば、キラル分子を含んだ新規材料「キラルペロブスカイト」について、分子のキラルリティによってバルク光起電力効果の発生方向を制御可能であることが報告された(文献 )。キラルペロブスカイトは分子のキラルリティが無機の結晶骨格に転写する点が特異であり、新奇な光電変換素子の創出が期待されている。しかし、有機無機ペロブスカイトのバルク光起電力効果の発生源は十分に議論されておらず、結晶中の巨視的な分極で発生するという古典的な解釈がなされていた。

### 2．研究の目的

本研究では、キラルペロブスカイトのバルク光起電力効果の発生源を解明することを目的とした。先行研究では、キラルペロブスカイトのバルク光起電力効果の発生源はあまり議論されておらず、実験的な証拠も無いまま、古典的な解釈に基づいて、結晶中の巨視的な分極によって光起電力が発生していると考えられてきた。一方、近年バルク光起電力効果の正しい解釈として受け入れられつつあるシフト電流機構では、非分極軸方向にも光起電力が発生しうる。そこで本研究では、キラルペロブスカイトの非分極軸方向に発生する光電流を測定することにより、シフト電流などの評価を行うことにした。また、空間反転対称性の破れを評価する方法として、光第二高調波発生(SHG)などの非線形分光測定も活用することにした。

### 3．研究の方法

本研究では、キラルペロブスカイトとして非分極軸方向の電流測定が容易な((R)-(-)-1-cyclohexylethylamine (R-CYHEA))<sub>8</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>14</sub>を選んだ。ヨウ化鉛(II)(PbI<sub>2</sub>)とキラル分子 R-CYHEA をヨウ化水素酸(HI)とジ亜リン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>)の混合溶液に加熱して溶解させ、室温まで徐々に降温させることにより単結晶を得た。その後、単結晶 X 線構造解析により、作製した単結晶がキラルで極性の点群 C<sub>2</sub>に属することを確認した。また、SHG 測定により、分極軸が結晶の長軸方向に対して直交していることを確認した(図 1)。

ここで、シフト電流は 2 次の非線形光学効果であり、式(1)で記述されることに着目する。

$$j_p = \sum_{qr} \sigma_{pqr} (E_q E_r^* + E_q^* E_r) / 2, \quad (1)$$

添え字  $p, q, r$  には直交座標  $x, y, z$  のいずれかが入り、 $p$  はシフト電流の発生方向を、 $q$  と  $r$  は入射光の電場の振動方向を表す。 $j_p$  はシフト電流の電流密度、 $\sigma_{pqr}$  は 3 階のテンソル（以下シフト電流テンソル） $E_q$  と  $E_r$  は光電場である。シフト電流テンソルはシフト電流の発生に関わる物理量であり、空間反転対称性の破れた系でのみ非ゼロとなる。点群 C<sub>2</sub> におけるシフト電流テンソルは、図 1 のように直交座標  $x, y, z$  を定義した場合、下記で表される。

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \sigma_{xyz} & 0 & \sigma_{xxy} \\ \sigma_{yxx} & \sigma_{yyy} & \sigma_{yzz} & 0 & \sigma_{yyz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_{zyz} & 0 & \sigma_{zxy} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

式(2)より、光を斜入射させた場合、非分極軸方向（ $x$  軸方向と  $z$  軸方向）にもシフト電流が発

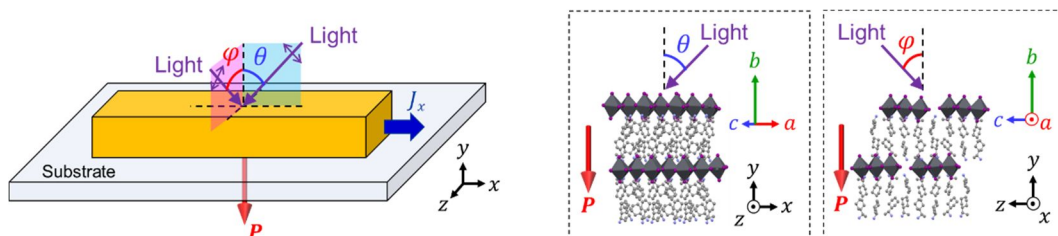


図 1 作製したキラルペロブスカイト単結晶および光電流測定の概略図

生しうることが分かる。そこで本研究では、 $x$  軸方向に流れる光電流の偏光依存性を測定した。結晶をガラス基板上に固定した後、銀ペーストを結晶の  $x$  軸方向の両端に塗布し、CW レーザーを用いて任意の入射面と入射角で光を入射させて光電流を測定した(図 1)。

#### 4. 研究成果

##### (1) キラルペロブスカイトで発生するシフト電流の実証

図 2(a)-(c)に異なる偏光条件で測定した J-V 特性を示す。照射する光の波長は 405 nm とした。グラフの凡例には、シフト電流テンソルの添え字を偏光条件として書き出した。光を垂直入射させた場合では 0 V で光電流が発生していないのに対し(図 2(a)の  $xxx$  と  $xzz$ )、 $x$ - $y$  入射面で光を斜入射させた場合では 0 V で光電流が発生している(図 2(b)の  $xyx$ )。また、入射面を  $y$ - $z$  面として光を斜入射させたところ、0 V での光電流はほぼ観測されなかった(図 2(c)の  $xyz$ )。点群  $C_2$  のシフト電流テンソル(式(2))によると、 $x$  軸方向には  $xyx$  と  $xyz$  の偏光条件でシフト電流が発生する。しかし、 $xyz$  のシフト電流が観測できないほどに小さい可能性もあり、その場合実験結果とは矛盾が無い。

次に、上記の仮説を実証するために、第一原理計算により  $(R\text{-CYHEA})_8\text{Pb}_3\text{I}_{14}$  のシフト電流テンソルをそれぞれの偏光条件について計算した。波長 405 nm において  $\sigma_{xyx}$  は有限の値を持つ一方、 $\sigma_{xyz}$  はほぼゼロになることが分かった。この結果は実験結果と合致している。以上より、本研究で観測された非分極軸方向の光電流はシフト電流機構に基づいていることが示された。キラルペロブスカイトにおいてシフト電流が発生していることを実験的に明らかにしたのは本研究が世界初である。

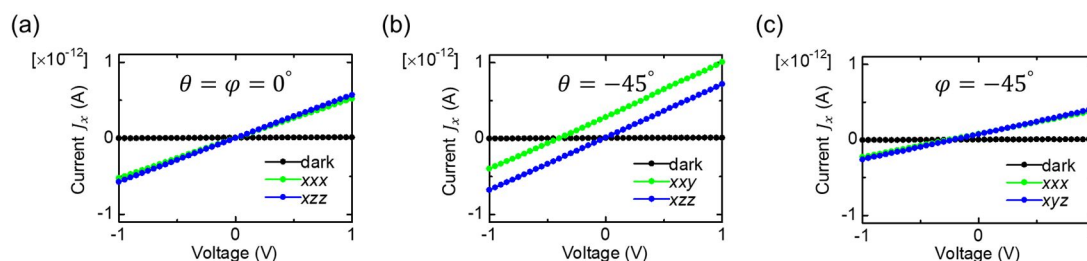


図 2 作製したキラルペロブスカイトの J-V 特性

(a) 垂直入射 ( $\theta = \phi = 0^\circ$ ) (b)  $x$ - $y$  入射面 ( $\theta = -45^\circ$ ) (c)  $y$ - $z$  入射面 ( $\phi = -45^\circ$ )

##### (2) キラルペロブスカイトにおける円偏光ガルバノ効果の観測

次に、円偏光ガルバノ効果(CPGE)の測定を行った。CPGE はスピン分裂した物質に円偏光を照射することでゼロバイアス光電流が発生する現象である。キラルペロブスカイトについては、本研究課題の開始直前に、分子のキラリティによって CPGE の発生方向が反転することが他のグループより報告された(文献)。これは分子のキラリティによって、従来の無機材料よりも多様なスピントロニクスデバイスを創出できることを意味しており、今後は研究開発が活発化すると考えられる。本研究で扱っている  $(R\text{-CYHEA})_8\text{Pb}_3\text{I}_{14}$  は、上述の文献で報告された材料とは結晶構造の対称性が異なるため、スピントロニクスデバイスの多様化に貢献できると考えた。研究期間中に  $(R\text{-CYHEA})_8\text{Pb}_3\text{I}_{14}$  と  $(S\text{-CYHEA})_8\text{Pb}_3\text{I}_{14}$  で CPGE の発生方向が反転していることを確認できおり、今後は当該材料におけるスピン分裂状態と CPGE の関係について詳細に解析する予定である。

##### (3) まとめ

本研究では、キラルペロブスカイトの非分極軸方向に発生する光電流の偏光依存性を評価し、キラルペロブスカイトのバルク光起電力効果がシフト電流機構に基づいていることを明らかにした。シフト電流は超高速応答やエネルギー非散逸などの特徴を持つため今後は光センサへの応用が期待できる。また、同時に CPGE も観測され、スピントロニクスへの応用も期待できる。これらの結果は、有機無機ペロブスカイトの光起電力効果において結晶構造の対称性が重要であることを示唆している。有機無機ペロブスカイトは用いる原料により目的の対称性を自在に作り出せるので、本研究によって有機無機ペロブスカイトの持つ可能性を広げることができた。

#### < 参考文献 >

- L. Z. Tan, F. Zheng, S. M. Young, F. Wang, S. Liu, A. M. Rappe, *npj Comput. Mater.* 2016, 2, 16026.
- P. Huang, K. Taniguchi, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 14520-14523.
- P. Huang, K. Taniguchi, M. Shigefuji, T. Kobayashi, M. Matsubara, T. Sasagawa, H. Sato, H. Miyasaka, *Adv. Mater.* 2021, 33, 2008611.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

|                                           |
|-------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>野間大史, 荒岡史人, 宮島大吾               |
| 2. 発表標題<br>有機無機ペロブスカイトを用いた分極軸外方向のシフト電流の評価 |
| 3. 学会等名<br>第83回応用物理学会秋季学術講演会              |
| 4. 発表年<br>2022年                           |

|                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Taishi Noma, Fumito Araoka, Daigo Miyajima                                            |
| 2. 発表標題<br>Shift current generation along off-polar axis in organic-inorganic hybrid perovskites |
| 3. 学会等名<br>13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2022) (国際学会)        |
| 4. 発表年<br>2022年                                                                                  |

|                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Taishi Noma, Fumito Araoka, Daigo Miyajima                                           |
| 2. 発表標題<br>Investigation of shift current along off-polar axis in organic-inorganic perovskites |
| 3. 学会等名<br>APS March Meeting 2023 (国際学会)                                                        |
| 4. 発表年<br>2023年                                                                                 |

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>野間大史, 荒岡史人, 宮島大吾          |
| 2. 発表標題<br>キラルペロブスカイト単結晶の光電流の偏光依存性解析 |
| 3. 学会等名<br>第82回応用物理学会秋季学術講演会         |
| 4. 発表年<br>2021年                      |

|                                                                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Taishi Noma, Daigo Miyajima, Fumito Araoka                                                                   |
| 2. 発表標題<br>Second-harmonic generation measurement for exploring the novel photovoltaic principles of chiral perovskites |
| 3. 学会等名<br>Pacifichem2021 (国際学会)                                                                                        |
| 4. 発表年<br>2021年                                                                                                         |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

|         |                           |                       |    |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 |                           |                       |    |
|         | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|