

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H01829

研究課題名（和文）キラルな有機無機ハイブリッドペロブスカイト系半導体における光-電流/スピン流変換

研究課題名（英文）Photocurrent/Spin Current Conversion in Chiral Organic-Inorganic Hybrid Perovskite-type Semiconductors

研究代表者

谷口 耕治 (Taniguchi, Kouji)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：30400427

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、空間反転対称性の破れた各種の層状の有機・無機ハイブリッドペロブスカイト（OIHP）型鉛ヨウ化物を開発し、バルク光起電力効果（BPVE）ならびに円偏光ガルバノ効果（CPGE）の観測を行った。特に“純粋なキラル”系に対しては、CPGEの観測を行い、物質への円偏光照射時に発生するゼロバイアス光電流が、結晶構造のキラリティに依存することを初めて見出した。また、“キラル”、“キラル&極性”、“極性”という異なるタイプの空間反転対称性の破れた系の作り分けを行い、系統的なBPVEの観測を行った。その結果、OIHP系ではキラリティではなく極性が、BPVEを発現させる重要な因子であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、キラリティに依存したCPGEの観測に初めて成功した。これは、物質内でのキラルな電子状態の形成を意味しており、層状の有機・無機ハイブリッド化合物で、有機分子層だけでなく隣接した無機層にもキラリティの寄与が及んでいることを示している。第一原理計算を行うと、有機物部分と無機物部分は相互に軌道が混成しておらず、両者の結合は期待できないように思われたが、実験的には両者の強い相関が示された。このことは、今後同様の方法で、キラルな電子状態を設計出来るということを示唆しており、最近、キラルな電子状態がスピン偏極電流生成の場となる可能性が示されていることなどを考えると、学術的に大きな意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed various kind of layered organic-inorganic hybrid perovskite (OIHP) lead-iodides with broken spatial inversion symmetry. For these materials, we have observed bulk photovoltaic effect (BPVE) and circularly photogalvanic effect (CPGE). In particular, for "pure chiral" systems, we observed CPGE and found that the zero-bias photocurrent, which is generated upon circularly polarized irradiation on the material, depends on the chirality of the crystal structure for the first time. We have also performed systematic BPVE measurements for the three types of non-centrosymmetric layered OIHP lead iodides: "chiral", "polar" and "chiral & polar". As a result, we have found that polarity, not chirality, is the key factor for the appearance of BPVE in OIHP-type systems.

研究分野：固体物理学、物性化学

キーワード：有機・無機ハイブリッドペロブスカイト キラリティ 空間反転対称性の破れ バルク光起電力効果 円偏光ガルバノ効果 スピン・軌道相互作用

1. 研究開始当初の背景

近年、新しい光エレクトロニクス材料として、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型半導体が世界的規模で脚光を浴びている。中でも $APbX_3$ (A : 有機アンモニウム, $X = Cl, Br, I$) という化学式で表されるハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体を用いた太陽電池は、2009年に我が国で報告されて以降[A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050 (2009)]、急速に光電変換効率の上昇を見せ、わずか5年ほどで20%の大台を突破するという驚異的なスピードで進化を続けてきた[W. S. Yang *et al.*, *Science* 348, 1234 (2015)]。また研究開始当初には、発光ダイオード[Z.-K. Tan, *et al.*, *Nat. Nano* 9, 687 (2014)]や光検出器[S. Shrestha *et al.*, *Nat. Photo* 11, 436 (2017)]等への応用にも研究は広がりを見せており、この一連の物質群の持つ光電変換特性の潜在力の高さがうかがわれていた。

有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型半導体は、「機能の宝庫」と呼ばれるペロブスカイト型酸化物と同じ構造(ペロブスカイト構造)を持ち、ペロブスカイト構造のAサイトは、有機分子イオン、Bサイトは無機イオンでそれぞれ占められている。よく知られているように、有機分子は物質設計性が高く、その構造に大きな自由度を持つ。研究開始当初、この自由度を活かして新しい機能物性を実現出来るのではないかという観点から、我々を始めとした幾つかの研究グループにより、類縁体の有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型半導体において、有機分子イオン部分にキラリティの導入が試みられ始めていた。特に、主な有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型半導体並びにその類縁体(層状ペロブスカイト型半導体)は、原子番号の大きな鉛(Pb)を含む系である為、キラリティを導入して空間反転対称性の破れを誘起した場合には、単純な光電変換だけでなく、スピン・軌道相互作用と結びついた新奇光電変換特性(光スピン流変換 etc.)の誘起も期待されていた。

2. 研究の目的

本研究では、「空間反転対称性の破れた有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系半導体の新規開発」及び、「開発した系における非反転対称性誘起の光-電流変換現象の開拓」を研究目的とした。この目的の達成により、空間反転対称性の破れた有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系半導体の基礎学理と光エレクトロニクス素子応用に向けた研究基盤の構築を推し進めた。

3. 研究の方法

本研究では、空間反転対称性の破れた有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系の半導体の物質開発からスタートし、得られた系において“ゼロバイアス光-電流変換現象”の開拓を目指した。以下に、具体的な研究方法を記す。

・キラルな新規有機・無機ハイブリッド半導体の開発

有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系鉛ハロゲン化物の試料を、購入可能な各種のキラルな有機アミンを用いて合成した。具体的には、溶媒蒸発法を用いて、原料からの自己組織化による単結晶育成を行った。本研究では、ファンデルワールス層間に有機分子カチオンが挿入された構造をとり、挿入分子の種類に対する自由度が高い層状ペロブスカイト型の系(図1)の物質開発を行った。

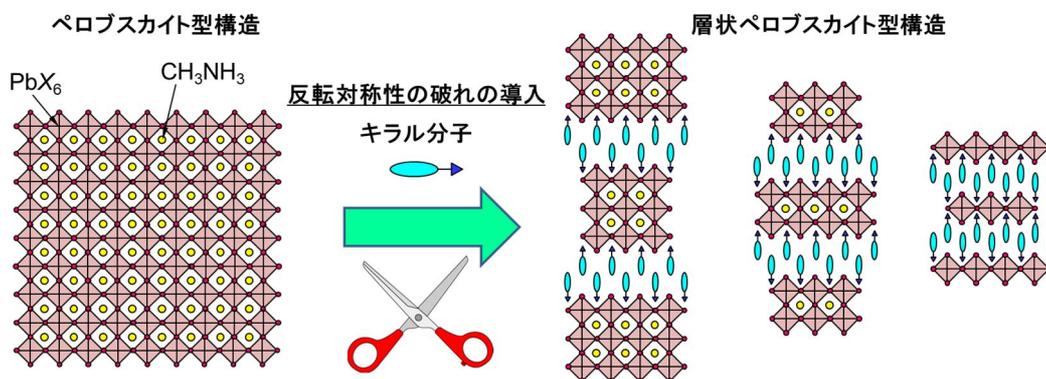


図1. 有機・無機ハイブリッド型ペロブスカイト系へのキラリティ導入の概念図

・バルク光起電力効果の開拓

バルク光起電力効果は、p-n接合のような界面構造なしに、バルクの物質自身の持つ反転対称性の破れにより、単一物質が光起電力を発生する現象のことを指す。開発された半導体に対し、無偏光の白色光照射下で電流-電圧特性の測定を行い、ゼロバイアス光電流(電圧印加なしに自発的に流れる光電流)の評価を行った。本研究の物質開発指針では、反転対称性の破れた系とし

て、“キラルな系”と“キラル&極性を併せ持つ系”のいずれかが得られる。特に前者の純粋なキラルな系に対して、これまで情報のなかった、キラリティのバルク光起電力への寄与の評価を行った。

・円偏光ガルバノ効果の測定系の構築

円偏光効果では、円偏光による光学遷移の選択測と、空間反転対称性の破れた系でのスピン・軌道相互作用によるバンドのスピン分裂により、 k 空間中で偏った分布の光励起状態が実現され、ゼロバイアス光電流の発生が期待される。本研究では、この効果の測定系を新たに構築した。

・円偏光ガルバノ効果による（スピン偏極）ゼロバイアス光電流の観測

空間反転対称性の破れを伴う重元素から構成される系では、スピン・軌道相互作用によりバンドのスピン分裂が生じ、電子の運動方向 k とスピン偏極方向を一对一に結合させるような、“スピン-運動量ロッキング”が生じる。この場合、円偏光を照射すると、 k 空間中でのスピン-運動量ロッキング状態を反映して、光の入射方向と一定の相対角を持った方向にスピン偏極したゼロバイアス光電流が流れる。そこで、単結晶に対し電極を様々な方位につけ、斜入射した光に対し、ゼロバイアス光電流を測定した。特に“キラルな系”では、“Weyl型”と呼ばれるハリネズミ型のスピン-運動量ロッキング状態が理論的に予想されるため、これまでに見出されていないキラル系特有の新しい選択測の光-電流/スピン流変換の開拓を目指した。

4. 研究成果

本研究では、新規に開発した空間反転対称性の破れた各種の層状の有機・無機ハイブリッドペロブスカイト (OIHP) 型鉛ヨウ化物に対し、バルク光起電力効果 (BPVE) ならびに円偏光ガルバノ効果 (CPGE) の観測を行った。

まず層状の OIHP 型鉛ヨウ化物の有機層部分に様々なキラル分子を導入することにより、空間反転対称性の破れた強いスピン・軌道相互作用を持つ半導体材料を新規に開発した。系にキラリティを導入する物質設計では、原理的に系の対称性は“純粋キラル” or “キラル&極性”のいずれかになる。このうち、“純粋キラル”系に対して、円偏光を照射しゼロバイアス光電流の観測を行った。具体的な物質としては、*R/S*-1-(4-プロモフェニル)エチルアンモニウムをキラル分子として導入した二次元ペロブスカイト型鉛ヨウ化物 (*(S/R*-BrPEA)₂PbI₄; BrPEA⁺ = (BrC₆H₄)CHCH₂NH₃⁺、以下、***S/R*-1** と略記) を用いた。この新規に開発した化合物は、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系では初めての、キラルな空間群 (結晶学の定義) を持つ系である。また、第一原理計算を行った結果、予想通りに、重元素に起因するスピン・軌道相互作用により、バンド構造に大きなスピン分裂が生じていることも明らかになった。

光電流の測定結果を図 2 a,b に示すが、*S*体、*R*体ともに、左右円偏光に対して異なるゼロバイアス光電流の発生が観測され、CPGE の発現が確認された。さらに興味深いことに、鏡像体間で、CPGE によるゼロバイアス光電流の符号反転が観測された (図 2 c,d)。この CPGE のキラリティ依存性は、結晶構造のキラリティを制御した系における初めての観測例である。観測された CPGE に関しては、キラルな系特有の Weyl 型のスピン・軌道相互作用 ($k\sigma$) によって、 k 空間において放射状のスピン構造が形成されていると考え、円偏光と電子系の角運動量保存過程により応答が理解できることが分かった。

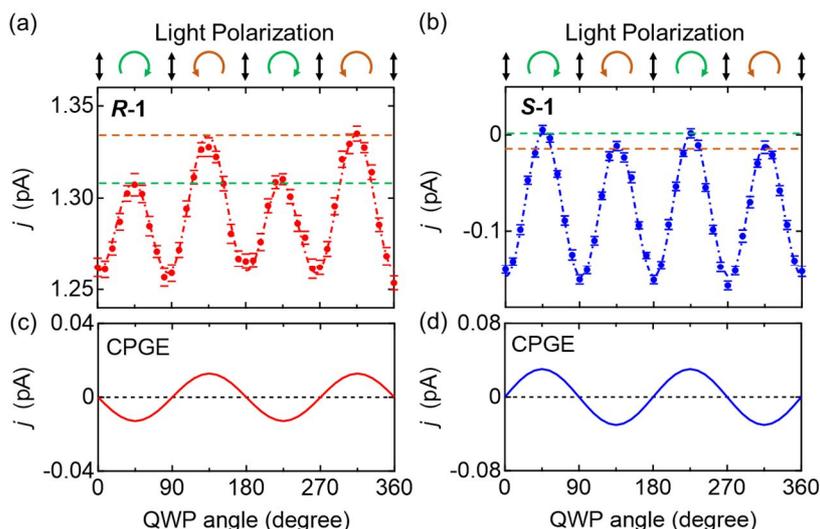


図 2. (a), (b) *R*, *S*体のゼロバイアス光電流の偏光依存性 (c)(d) CPGE のキラリティ依存性

また、二次元ペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド鉛ヨウ化物の有機層部分に様々な有機アンモニウムカチオン分子を導入することにより、様々なタイプの空間反転対称性の破れた半導体材料を新規に開発することに取り組んだ。系に導入する有機分子の種類を変えてみることで、

“キラル”、“極性”、“キラル&極性”という異なったタイプの非反転対称な有機・無機ハイブリッド鉛ヨウ化物を複数開発することに成功した。通常、無機化合物では、このように空間反転対称性のタイプを変えて同型の化合物を作るとことはほぼ不可能である為、得られた系を用いて、これまで系統的に研究されたことのない、BPVE に対する“極性”と“キラリティ”の寄与を調べてみた。BPVE は、先程のCPGE とは異なり、無偏光 (or 直線偏光) の照射下でゼロバイアス光電流を生じる現象である。実際に光電流測定を行ってみたところ、極性を持つ系(“極性”、“キラル&極性”の系)のみでBPVE の発現が確認され、極性を持たない純粋にキラルな系では、BPVE によるゼロバイアス光電流は観測されなかった(図3)。これは、キラリティではなく極性が、BPVE を発現させる因子であることを意味しており、極性の寄与を初めて実験的に検証することに成功した。しかし現象論的には、BPVE は光の電場成分に対する二次的非線形応答として理解されており、対称性からはキラルな系、極性を持つ系のいずれもBPVE の発現が許容となるはずである。BPVE のミクロな発現機構として、近年、電子波動関数の幾何学的パラメータ(ペリー接続)に着目した“シフト電流機構”が理論的に提案され議論されてきたが、最近の研究において、この“シフト電流機構”を価電子帯と伝導帯の電気分極の差を生じる現象として捉える提案が報告されている。本研究で観測された、BPVE の“極性”への強い依存性は、極性方向では電気分極が打ち消し合いにくいということを反映しているとも考えられるため、シフト電流機構”が、二次元ペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド鉛ヨウ化物のBPVE の起源である可能性を示唆する結果と捉えられる。

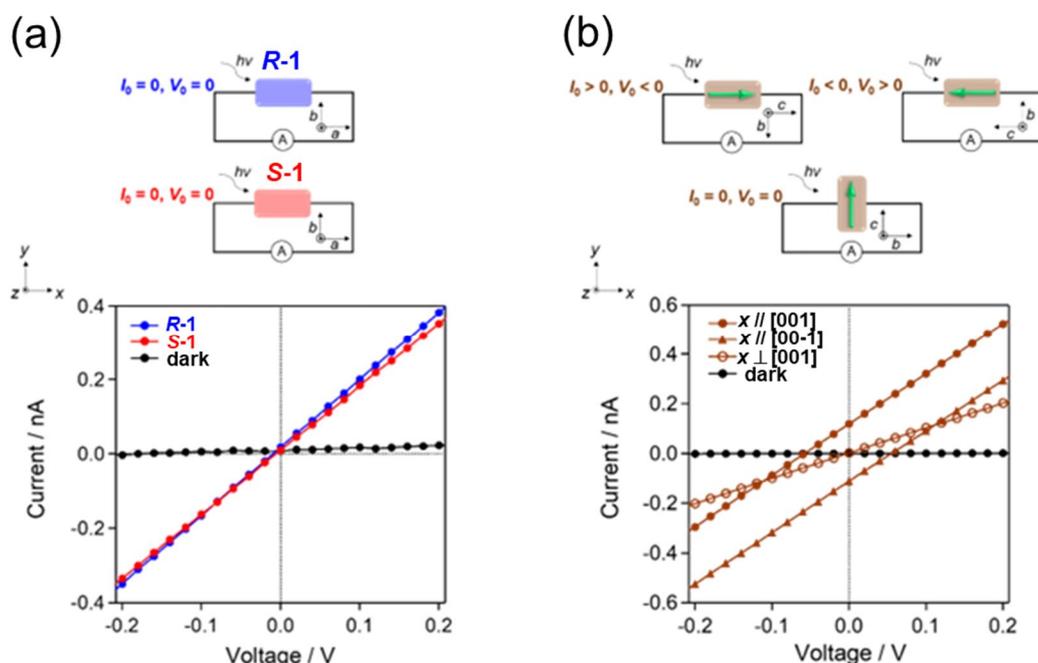


図3. (a) “キラル”な系と(b) “極性”を持つ系の光電流.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Taniguchi, M. Nishio, N. Abe, P.-J. Huang, S. Kimura, T. Arima, H. Miyasaka	4. 巻 60
2. 論文標題 Magneto-Electric Directional Anisotropy in Polar Soft Ferromagnets of Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 14350-14354
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202103121 and 10.1002/ange.202103121	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 J. Chen, K. Taniguchi, Y. Sekine, H. Miyasaka	4. 巻 60
2. 論文標題 Magnetic Phase Switching Performance in an Fe-Tetraoxolene-Layered Metal - Organic Framework via Electrochemical Cycling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9456-9460
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.1c00576	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 谷口耕治	4. 巻 90
2. 論文標題 有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系材料のキラリティ制御による新展開	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 670-674
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11470/oubutsu.90.11_670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 P.-J. Huang, K. Taniguchi, M. Shigefuji, T. Kobayashi, M. Matsubara, T. Sasagawa, H. Sato, H. Miyasaka	4. 巻 33
2. 論文標題 Chirality-Dependent Circular Photogalvanic Effect in Enantiomorphic 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2008611
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.202008611	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 P.-J. Huang, K. Taniguchi, H. Miyasaka	4. 巻 34
2. 論文標題 Crucial Contribution of Polarity for Bulk Photovoltaic Effect in a Series of Non-Centrosymmetric Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 4428-4436
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c00094	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 K. Taniguchi, P.-J. Huang, S. Kimura, H. Miyasaka	4. 巻 51
2. 論文標題 Chiral weak ferromagnets formed in one-dimensional organic-inorganic hybrid manganese chloride hydrates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 17030-17034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT02928F	査読の有無 有
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13件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 谷口耕治
2. 発表標題 有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系材料のキラリティ制御による光機能物性開拓
3. 学会等名 日本学術振興会「分子系の複合電子機能第181委員会」 第37回研究会 「先端電子材料」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口耕治
2. 発表標題 有機・無機ハイブリッド化合物における非相反的方向二色性
3. 学会等名 強磁場オンライン研究会2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kouji Taniguchi
2. 発表標題 Zero-Bias Photocurrent Generation in Chirality-Introduced Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskites
3. 学会等名 2nd International Meeting on Thin Film Interfaces, Surfaces and Composite Crystals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kouji Taniguchi
2. 発表標題 Optical responses coupled with spins in the chirality-introduced layered organic-inorganic hybrid perovskites
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting Online, Interplay between Chirality and Magnetism (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口耕治, 黄柏融, 重藤真人, 小林隆嗣, 松原正和, 笹川崇男, 佐藤寛泰, 宮坂等
2. 発表標題 キラリティを制御した有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型ヨウ化鉛における円偏光ガルバノ効果
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoki Eguchi, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, Yoshihiro Sekine, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Design and Control of the Electronic State by Electrochemical Tuning in Neutral Tetraoxolene-bridged Iron Honeycomb layered Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Po-Jung Huang, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric layered perovskites
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口耕治, 黄柏融, 重藤真人, 小林隆嗣, 松原正和, 笹川崇男, 佐藤寛泰, 宮坂等
2. 発表標題 キラルな有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト鉛ヨウ化物における円偏光ガルバノ効果
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口耕治
2. 発表標題 空間反転対称性の破れを制御した有機・無機ハイブリッドペロブスカイトの光-スピン物性
3. 学会等名 第2回分子性固体オンラインセミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Po-Jung Huang, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Observation of circular photogalvanic effect in chirality-introduced organic-inorganic hybrid layered perovskites of lead iodides
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口耕治
2. 発表標題 有機・無機ハイブリッド系を舞台とした光・電荷・スピン協奏物性の開拓
3. 学会等名 学術変革領域高密度共役の若手会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口耕治
2. 発表標題 Magneto-electric correlation in organic-inorganic hybrid systems
3. 学会等名 第72回錯体化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口耕治
2. 発表標題 空間反転対称性の破れた有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系化合物における光 スピン物性
3. 学会等名 強磁場コラボラトリー（招待講演）
4. 発表年 2022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
---------	---------