

対称性を制御した有機・無機ハイブリッド化合物における 光・スピン変換

所属：東北大学 金属材料研究所

助成対象者：谷口耕治

共同研究者：

概要

光電変換材料として優れた性質を持つ層状の有機・無機ハイブリッドペロブスカイト鉛ヨウ化物にキラル分子を導入することで、これらの系では初めて、キラルな空間群を持つ化合物を開発することに成功した。得られた化合物に円偏光を照射したところ、外部から電圧を印加しない状態でも光電流が発生することが分かった。この光電流の流れる方向は、結晶のキラリティにより逆方向に切り替わることを実験的に初めて検証した。観測された光電流は原理的にスピン偏極していると考えられる為、今後、光照射のみで磁化反転を制御出来るメモリデバイスのように、光を利用したスピントロニクスへの応用が期待される。

abstract

The two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite lead iodides with chiral space group have been developed by introducing chiral molecules into the van der Waals gap. Under the irradiation of circularly polarized light, photocurrent generation has been observed without applying an electric field, reflecting the designed non-centrosymmetry of the system. Furthermore, we have found that photocurrent direction is reversed depending on the chirality of the crystal for the first time.

研究内容

「背景」

現在の情報化社会の基盤となっている半導体エレクトロニクス分野において、近年、デバイスの高密度集積化や演算処理の高速化は著しく、その限界も予想されている。その為、次世代の高度情報化社会構築に向けた、新しい代替技術・材料の開発が強く望まれている。このような中、電子が持つ電荷の自由度に加え、スピンの自由度を積極的に利用するスピントロニクスと呼ばれる分野が、電気・磁気デバイスの新しい駆動原理の創出や省エネルギー化技術の観点から注目を集めている。特にスピントロニクスでは、近年、電流のスピン版である「スピン偏極電流（スピンの揃った電子の流れ）」（図1）により駆動される機能開発が精力的に進められてきた。スピン流を用いた場合、超低損失な不揮発性磁気メモリーや量子情報伝送が実現可能になると期待されており、スピン偏極電流の生成・制御技術の開発が急務となっている。

「目的」

本研究では、有機物と無機物の両方を物質の構成要素とする非磁性のハイブリッド化合物において、有機物部分の設計性を活かした物質開発を行い、光によるスピン偏極電流の生成・制御の新技术を開拓することを目的とする。具体的には、最近、高効率の色素増感型太陽電池材料として注目を集めている、鉛の層状ペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド化合物のファンデルワールス層間にキラル分子を挿入し、空間反転対称性の破れた物質を新たに創出する。このような反転心を持たない系では、系の非対称性により誘起される現象を利用すると、外部電場を印加することなく光照射のみでゼロバイアス光電流の生成が予想される[1]。また鉛の層状ペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド化合物の電気伝導層は、原子番号の大きな鉛とハロゲン元素から形成されており、大きなスピン軌道相互作用によるバンドのスピン分裂が期待される。このような場合、照射する光として円偏光を用いると（円偏光ガルバノ効果）、角運動量保存則の制約から、原理的に光電流はスピン偏極すると予想されることに着目し（図1）、光照射のみによりスピン偏極電流生成を自在にON-OFF制御できるような新規機能開拓を実現する。

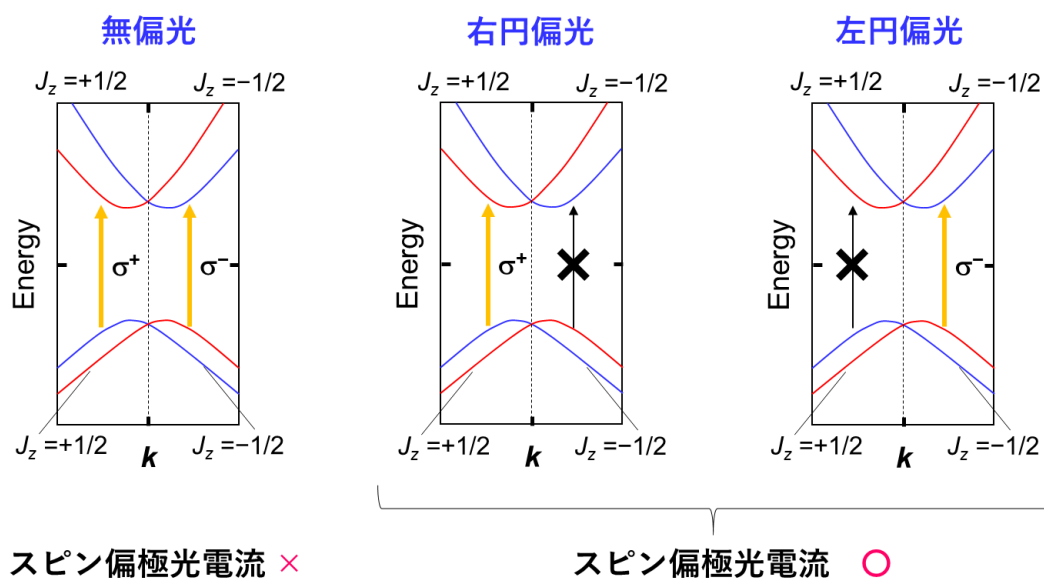


図 1 . 円偏光ガルバノ効果の概念図

「結果」

層状の有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型鉛ヨウ化物に対し、キラルな有機アンモニウム分子カチオン (*(R)/(S)*-BrPEA⁺: *(R)/(S)*-1-(4-bromophenyl)ethylammonium ion) を導入したところ、オレンジ色の板状単結晶試料が得られた。この試料に対し、単結晶 X 線構造解析を行った結果、空間群が $P4_32_12$ ($/P4_12_12$) の *(R/S)*-(BrPEA)₂PbI₄ (***R*-1/*S*-1**) が新規キラル化合物として得られていることが分かった (図 2)。この化合物は、有機・無機ハイブリッドペロブスカイトでは初めてのキラルな空間群を持つ系となる。

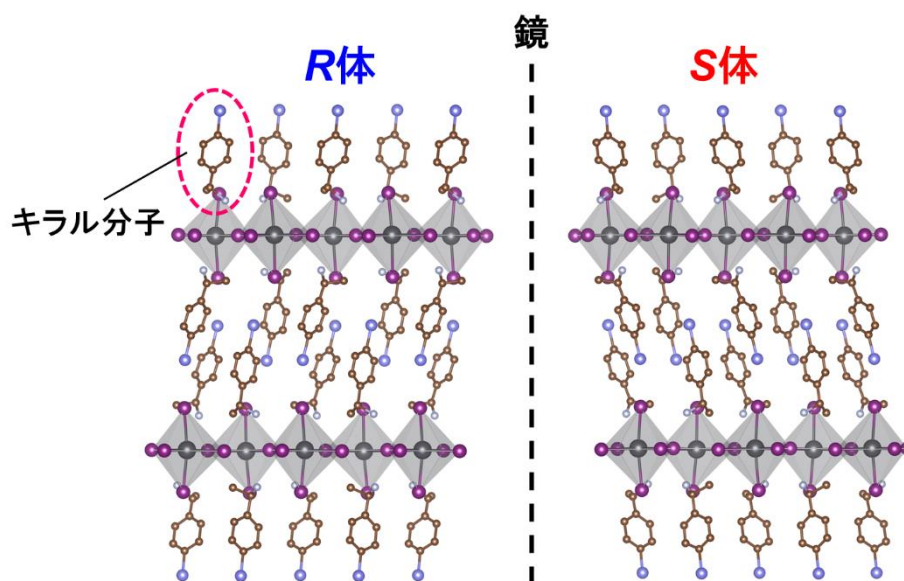


図 2 . *(R/S)*-(BrPEA)₂PbI₄ (***R*-1/*S*-1**) の結晶構造

新たに開発した ***R-1/S-1*** の光吸収スペクトル測定を行ったところ、 ~ 2.8 eV 程度のバンドギャップを持つ半導体であることが分かった (図 3 (a))。また、系に導入したキラリティの影響を調べる為、円偏光二色性 (CD) スペクトルの測定を行ったところ、ゼロでないスペクトル強度が観測され、さらに ***R-1*** と ***S-1*** の間で CD スペクトルの符号が反転した (図 3 (b))。バンド計算によると、CD スペクトル測定を行った可視・紫外領域の光で励起が生じる電子状態は鉛の 6p 軌道とヨウ素の 5p 軌道から構成されていることが分かっている為 [2]、得られた結果は、ファンデルワールス層に導入した分子キラリティが無機層の電子状態に転写されていることを示唆している。

バンドギャップ以上 (3.1 eV) のレーザーからの単色光の円偏光を ***R-1/S-1*** に照射し、光電流の観測を行った。その結果、外部から物質に電場を印加しない状態でも、光照射により自発的に光電流 (ゼロバイアス光電流) が発生することが分かった。観測された光電流は、照射する円偏光の左右に依存して符号が反転することが確認され、期待したように円偏光ガルバノ効果が観測された。注目すべき点は、***R-1*** と ***S-1*** で円偏光ガルバノ効果のゼロバイアス光電流の符号が反転していることである (図 4)。これは光電流の流れる方向が系のキラリティに依存していることを意味しており、本研究で初めて実証された。

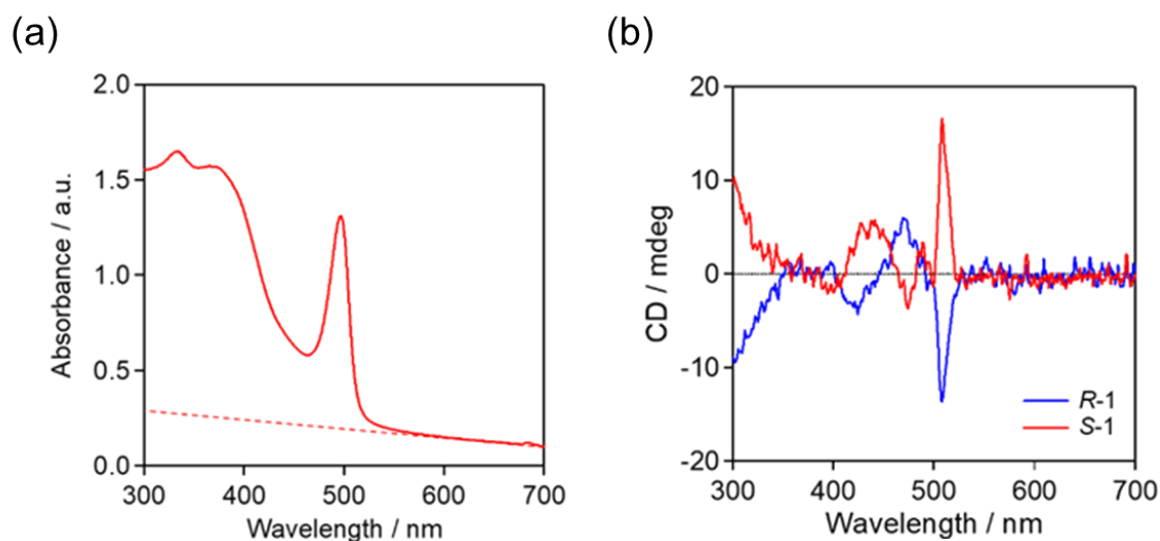


図 3. (a) ***S-1*** の光吸収スペクトル. (b) ***R-1*** (青) / ***S-1*** (赤) の CD スペクトル

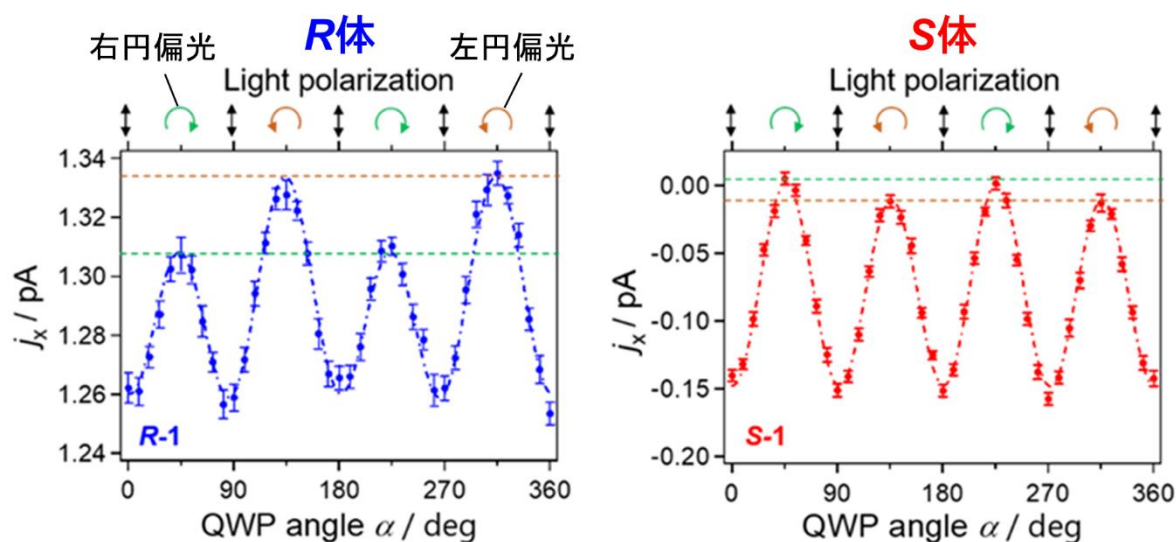


図 4. **R-1** (青) / **S-1** (赤) の光電流の偏光依存性

「今後の展望」

今後は、円偏光照射により発生する光電流のスピンの偏極の検出を行い、光照射のみで磁化を制御出来るような新規光スピントロニクスデバイスの創出を目指していきたいと考えている。

引用文献

- [1] B. I. Sturman, V. M. Fridkin, in *The Photovoltaic and photorefractive effects in noncentrosymmetric materials*, Ferroelectricity and related phenomena, (Ed: G. W. Taylor), Routledge, New Jersey, **1992**.
- [2] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, A. Nakao, Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 155405.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

P.-J. Huang, K. Taniguchi*, M. Shigefuji, T. Kobayashi, M. Matsubara, T. Sasagawa, H. Sato, Hitoshi Miyasaka*

“Chirality-Dependent Circular Photogalvanic Effect in Enantiomorphic 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskites”, *Advanced Materials*, 2008611 (2021)

[口頭発表]

1. 谷口耕治

“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”，第2回分子性固体オンラインセミナー，Web会議（2020.11.24）

2. Po-Jung Huang, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

“Observation of circular photogalvanic effect in chirality-introduced organic-inorganic hybrid layered perovskites of lead iodides”，分子科学会オンライン討論会，（2020.9.14）

3. 谷口耕治，黄柏融，宮坂等

“空間反転対称性の破れを制御した有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型ヨウ化鉛におけるバルク光起電力効果”，第67回応用物理学会，東京，（2020.3.14）

[その他]

・プレスリリース（2021/3/24）

「結晶のキラリティ制御で向きが反転する光電流を発見 ―光スピントロニクスへの応用に期待―」