

表面の影響を抑え、 「結晶本来の性質」に由来する光電流を捉える －分子の配列で極性を制御し、円偏光光電流の向きを反転－

【ポイント】

- 「円偏光ガルバノ効果」について、結晶本来の極性に由来する光電流を選択的に観測
- 電気双極子の配列によって結晶の極性を制御し、極性の向きに応じて CPGE 光電流の向きが反転することを実証
- 分子の選択によって光・電荷・スピンの応答を制御する、新たな光スピントロニクス材料への展開に期待

【概要】

東京科学大学（Science Tokyo）理学院 化学系の成瀬泉心大学院生（研究当時）、黄柏融助教、谷口耕治教授らの研究チームは、分子の電気双極子を利用して極性を設計した **2次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト（2D-OIHP、用語1）**において、結晶内部の極性に由来する **円偏光ガルバノ効果（CPGE、用語2）**を選択的に観測することに成功しました。

CPGE は、**円偏光（用語3）**の方向（右回り・左回り）に応じて異なる電流が生じる現象です。**スピン軌道相互作用（用語4）**の強い物質では、電子の運動方向と**スピン（用語5）**が結び付くため、CPGE は光によるスピン偏極電流の生成手段として注目されています。しかし、従来の CPGE 測定では、結晶表面と内部に由来する信号が重なり合うため、その起源を明確に区別することが困難でした。

そこで研究チームは、鉛ヨウ化物層と有機分子層が交互に積層し、分子の電気双極子の配列によって結晶内部の極性を制御できる 2D-OIHP に着目しました。結晶の対称性と光の入射方向に着目し、円偏光を結晶表面に垂直に照射することで、表面由来の CPGE を抑え、結晶本来の極性に由来する CPGE を選択的に検出しました（図1）。さらに、右手型と左手型の**キラル（用語6）**分子を用いて作製した反対の極性の向きを持つ結晶を用いて測定を行ったところ、極性の方向の違いに応じて CPGE 光電流の向きも反転しました。この結果は、分子の選択によって結晶内部の極性を制御し、それを介してスピンに関係した光電流の向きを制御できることを示しています。

本成果は、表面の影響を受けた光応答と、結晶本来の極性による光応答を区別する新たな実験的指針を与えるとともに、分子を利用して光・電荷・スピンを制御する光スピントロニクス材料の開発につながることで期待されます。

本研究成果は、9月1日付（現地時間）の「*Nano Letters*」に掲載されました。

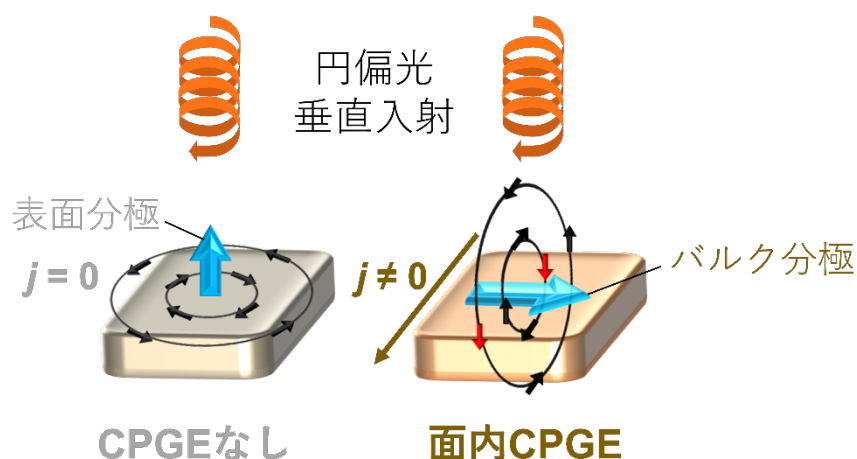


図1 円偏光垂直入射による表面分極と面内バルク（結晶内部）分極由来のCPGE発生模式図。

●背景

光を電気信号へ変換する光電変換は、太陽電池や光センサーなど、さまざまなデバイスの基盤となっています。光には強度だけでなく「偏光」という自由度があり、電場が回転しながら進む円偏光には右回りと左回りががあります。この違いを電気信号として読み出すことができれば、新しい光情報処理や光エレクトロニクスなどへの応用が期待できます。

円偏光の回転方向に応じて電流が変化する代表的な現象として円偏光ガルバノ効果（CPGE）が挙げられます。空間反転対称性の破れた物質では、スピン軌道相互作用によって、電子の運動方向とスピンの向きが結び付いた「**スピンー運動量ロッキング**（用語7）」が生じる場合があります（図2a）。スピンー運動量ロッキングが生じている物質に円偏光を照射すると、右円偏光と左円偏光では、それぞれ異なるスピンを持つ電子状態が選択的に励起されます。さらに、スピンの向きと電子の運動方向が結び付いているため、励起される電子の運動方向にも偏りが生じ、外部電圧を印加しなくても光電流が発生します（図2b）。このためCPGEは、スピンに関係した電子状態を調べる手段であると同時に、光によってスピン偏極電流を生成する原理として注目されています。

しかし、CPGEの起源を明確に特定することには大きな課題がありました。その理由は、結晶の表面では結晶内部とは異なる対称性の破れが生じ、結晶内部だけでなく表面に由来するCPGEも発生し得るためです。このことから、従来の測定では両者の信号が重なり、観測した光電流が結晶内部の性質を反映したものなのか、表面の影響によるものなのかを区別することが困難でした。

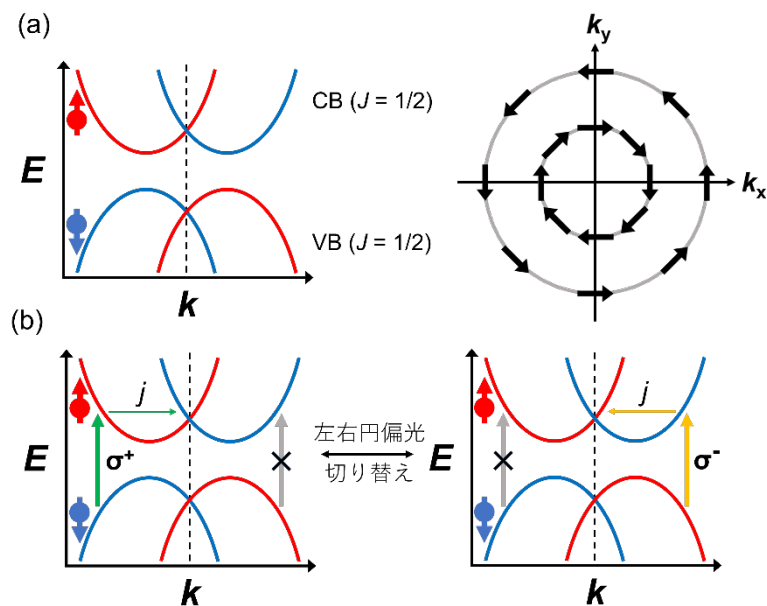


図 2 スピン-運動量ロッキングと円偏光ガルバノ効果 (CPGE) の模式図。(a) スピン分裂した電子バンドとスピン-運動量ロッキングの模式図。(E:エネルギー、k:波数、CB:伝導帯、VB:価電子帯、J:全角運動量量子数)。赤線と青線は、それぞれ互いに反対向きのスピンを持つ電子のバンド分散を示し、矢印の付いた赤丸と青丸はそれぞれのスピンを持つ電子を表す。電子の運動方向を表す波数 (k_x , k_y) に応じてスピンの向きが決まっており、このような状態を「スピン-運動量ロッキング」と呼ぶ。右図はこの関係を 2 次元の波数空間で表したもので、円周上の矢印は各波数におけるスピンの向きを示す。(b) 円偏光照射による CPGE 光電流発生 の模式図。(σ^+ , σ^- : 右・左円偏光、 j : 光電流)。右または左円偏光を照射すると、光の回転方向に応じて特定のスピンを持つ電子が選択的に励起される。スピン-運動量ロッキングにより、励起された電子の運動方向にも偏りが生じるため、円偏光の回転方向に応じた光電流が発生する。緑色、黄色、灰色の縦矢印は円偏光による電子の光学遷移、緑色と黄色の横矢印は励起された電子により生じる光電流の流れる方向を示す。

研究チームは、この問題を解決する材料として 2 次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト (2D-OIHP) に着目しました。2D-OIHP は、わずか原子数個分の厚さの無機半導体層と有機分子層が交互に積み重なったナノスケールの層状構造を持ち、有機分子の選択によって結晶の対称性や極性を制御できる特徴があります。研究チームはこれまでに、電気双極子を持つ有機分子を規則正しく配列させることで、結晶内部に特定方向の極性を持つ 2D-OIHP を開発してきました。

●研究成果

本研究では、電気双極子を持つ有機分子 PTEA⁺ ((*p*-tolyl)ethylammonium ion) からなる層と鉛ヨウ化物層が交互に積層された 2D-OIHP を用いました。この物質では、有

機分子の電気双極子が規則的に配列することで、結晶内部に特定方向の極性が生じます。

研究チームは、結晶本来の極性に由来する電子のスピン状態が、結晶表面での対称性の破れによって生じるスピン状態とは異なることに着目し、結晶の対称性と光の入射方向を利用することを考えました。具体的には、円偏光を結晶表面に垂直に照射することで、表面からの信号が抑えられ、結晶内部の極性に由来する CPGE のみを選択的に観測することに成功しました。右円偏光と左円偏光を照射すると、それぞれに応じた光電流が観測され、その方向依存性も結晶内部の極性から予想される CPGE と一致しました（図 3）。

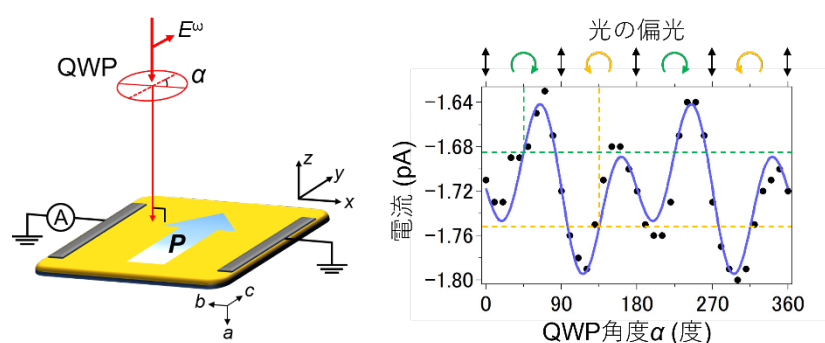


図 3 極性 2D-OIHP におけるバルク（結晶内部）極性由来の CPGE 光電流の測定デバイスと測定結果。（ P ：電気分極、 E^w ：光の電場成分、QWP： $\lambda/4$ 板）

さらに、右手型と左手型のキラル分子をそれぞれ結晶の構成成分として用いることで、分子のキラリティと連動して結晶本来の極性の向きが反対となる 2 種類の結晶を作製しました。その結果、極性の向きが反転すると CPGE 光電流の向きも反転することが明らかになりました。これは、観測された光電流が結晶本来の極性に由来することを裏付けるとともに、用いる分子によって結晶の極性を変え、それを介して光電流の向きを制御できることを示しています。

●社会的インパクト

今回の研究では、従来の CPGE 測定で重なり合って観測されてきた、表面由来の光応答と結晶本来の極性に由来する光応答を、光の入射方向と結晶対称性を利用して区別する方法を示しました。具体的には、本研究で用いた結晶では、円偏光を結晶表面に対して垂直に照射することで、表面由来の CPGE が抑えられる一方、結晶本来の極性に由来する CPGE は観測できることが、結晶対称性から予測されます。研究チームはこの違いを利用して、結晶本来の極性に由来する CPGE を選択的に観測することに成功しました。

また 2D-OIHP では、有機分子の選択や配列によって結晶の対称性や極性を化学的に制御できます。本研究では、2D-OIHP 結晶の内部の極性が、円偏光によって生成される光電流の向きを決定することを明らかにしました。将来的には、円偏光の状態を電気

信号として読み取る光センサーや、光によって電子スピンを生成・制御する光スピントロニクス材料への展開が期待されます。

●今後の展開

本研究により、2D-OIHP において、分子の配列によって作り出した結晶極性とスピン依存光電流を直接結び付けられることが示されました。今後、有機分子や無機層の組み合わせを変えることで、より大きな CPGE を示す材料の開発が期待されます。

さらに、電場などの外部刺激によって結晶の極性を可逆的に反転できれば、それに伴って CPGE 光電流の向きを外部から切り替えられる可能性があります。分子による材料設計と外部刺激による制御を組み合わせることで、「光の偏光」「電子の電荷」「電子スピン」を相互に変換・制御する新たな機能材料へと発展することが期待されます。

●付記

本研究は、科学研究費助成事業（JP23K26527、JP23H01834、JP25K17936）、科学研究費助成事業 学術変革領域研究（A）「キメラ準粒子（JP24H02234）」、日揮・実吉奨学会研究助成、豊田理研スカラー制度研究助成による助成を受けて行われました。

【用語説明】

- (1) **2次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト（2D-OIHP）**：原子レベルで薄い無機半導体層と有機分子層が交互に積み重なった層状物質。有機分子の選択によって、結晶構造や電子状態、光学特性などを幅広く制御できる。
- (2) **円偏光ガルバノ効果（CPGE）**：右円偏光と左円偏光を物質に照射した際に、偏光の回転方向に応じて向きや大きさの異なる電流が発生する現象。
- (3) **円偏光**：光の電場の向きが、光の進行に伴って回転する偏光状態。回転方向によって右円偏光と左円偏光に分類される。
- (4) **スピン軌道相互作用**：電子の公転的な回転運動と電子が持つスピンとの間に働く相互作用。鉛などの重い元素を含む物質では強くなる傾向がある。
- (5) **スピン**：電子などの粒子が持つ固有の角運動量。電子の磁氣的性質の起源の1つ。
- (6) **キラル**：物体とその鏡像を重ね合わせることができない性質。右手と左手の関係が代表例。
- (7) **スピン－運動量ロッキング**：電子の運動方向とスピンの向きが結び付いた電子状態。電子の運動方向によってスピンの向きが決まる。

【論文情報】

掲載誌： *Nano Letters*

論文タイトル： Unambiguous Bulk Circular Photogalvanic Effect Enabled by Symmetry-Selective Excitation in Two-Dimensional Hybrid Perovskites

著者： Ichi Naruse, Po-Jung Huang, Kouji Taniguchi

DOI： [10.1021/acs.nanolett.6c02601](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6c02601)

【研究者プロフィール】

成瀬 泉心（ナルセ イチ） Ichi Naruse

東京科学大学 理学院 化学系 修士課程2年（研究当時）

研究分野： 固体物性化学

黄 柏融（コウ・ブォロン） Po-Jung Huang

東京科学大学 理学院 化学系 助教

研究分野： 固体化学、分子物性

谷口 耕治（タニグチ コウジ） Kouji Taniguchi

東京科学大学 理学院 化学系 教授

研究分野： 固体物性化学、固体物理学

【お問い合わせ先】

（研究に関すること）

東京科学大学 理学院 化学系 教授

谷口 耕治

Email： taniguchi.k.1b71@m.isct.ac.jp

TEL： 03-5734-3532

東京科学大学 理学院 化学系 助教

黄 柏融（コウ・ブォロン）

Email： ko.b.65c3@m.isct.ac.jp

TEL： 03-5734-2602

（報道取材申し込み先）

東京科学大学 総務企画部 広報課

取材申し込みページ： <https://www.isct.ac.jp/ja/001/media>

Email: media@adm.isct.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661