



令和元年9月19日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

キラルな層状ペロブスカイト型半導体で光起電力を発現 電位差界面を使わない光起電力材料開発に指針

【発表のポイント】

- 高効率の太陽電池材料として脚光を浴びる「有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型半導体^{*1}」の類縁体に新しい性質を持たせた材料設計に成功
- キラル分子^{*2}を組み込むことで、光起電力を発生させるために必要だった電位差界面を必要としない光起電力効果の発生に成功
- 本手法はバルク光起電力材料の開発に新たな道筋をつけるものと期待

【概要】

国立大学法人東北大学金属材料研究所の谷口耕治准教授、宮坂等教授らは、有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型半導体にキラル分子を組み込むことで、光起電力の起源となる電位差界面(p-n 接合^{*3}のような異なる物質同士が接する界面)を必要としない光起電力効果^{*4}(バルク光起電力効果^{*5})を発生させることに成功しました。

有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型半導体は、近年、高効率の太陽電池材料として脚光を浴びている材料ですが、光起電力を発生させるには、他の物質と貼りあわせて、電位差を生成する界面(電位差界面)を作る必要がありました。研究グループは、有機・無機ハイブリッド型半導体の構成要素の有機分子にキラリティ^{*6}を持たせることで、バルク光起電力効果の発生に必要な環境(反転心^{*7}を持たない状態)を意図的に作り出すことに成功しました。今回開発した半導体では、組み込んだ分子のキラリティに依存して光起電力の符号が変わるといった、これまでのバルク光起電力材料にはない性質も観測されています。

これまでバルク光起電力効果が研究されてきた無機化合物では、反転心を持たない半導体を新たに設計することは困難なことから、本研究の「**有機・無機ハイブリッド化合物**にキラル分子を導入する」という手法は、バルク光起電力材料の開発に新たな道筋をつけるものと期待されます。

本研究成果は、米国化学誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン版に9月7日付で掲載されました。

○研究背景

現在、太陽電池といえば、無機系のシリコン半導体太陽電池が代表的なものとして挙げられます。また最近では、有機物と無機物両方の要素から構成される、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型半導体も、シリコン太陽電池に匹敵する高いエネルギー変換効率を持つ材料であることが見出され、大きな注目を集めています。これらの太陽電池では、いずれも異なる物質同士が接する界面(p-n 接合界面, 光吸収層-電子/正孔輸送層界面)において電位差を発生させ、これを光起電力の起源としています。

一方、電位差界面を用いなくとも、物質単体で光起電力効果(バルク光起電力効果)を発生させられる物質も存在し、その性質を用いれば界面制御プロセスが不要となるため、より効率的な光起電力新材料の開発・設計が可能になると考えられます。その一つが強誘電体*⁸などの空間反転対称性の破れた*⁹物質です。しかし、これまでバルク光起電力効果の研究が行われてきた無機化合物では、この効果の発生に必要な空間反転対称性の破れを制御して新しい物質を開発することは、物質設計の自由度の低さから、非常に困難であることが知られています。その為これまでのバルク光起電力効果の研究は、データベースに報告されている中から、条件を満たす限られた数の既存物質に対して行われてきました。

これに対し、本研究グループでは、有機・無機ハイブリッド型の半導体であれば、物質設計性の高い有機分子部分を介して対称性の制御が可能なのではないかと考え、新規物質開発に向けた研究に着手しました。

○成果の内容

本研究グループは、有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型鉛ヨウ化物の構成要素の有機層部分に、反転心を持たないキラルな分子を導入することで対称性の制御を行いました。その結果、キラリティと極性*¹⁰を併せ持つ空間反転対称性の破れた新規半導体が得られました。この物質の単結晶に白色光を照射し、電流-電圧特性の測定を行ったところ、バルク光起電力効果の観測に成功しました。また、得られた物質の結晶構造を詳細に調べたところ、導入したキラル分子の電気双極子モーメント*¹¹が整列して電気分極*¹²を鉛ヨウ素無機層の二次元層と平行に発生しており、光起電力はこの電気分極の方向に沿って発生していることが明らかになりました。さらに今回開発した物質では、系の低い対称性を反映してキラリティと極性が相関を持っており、導入する分子のキラリティに応じて発生するバルク光起電力の符号を反転させられるという、他のバルク光起電力材料では見られない新しい性質を発見しました。

○意義・課題・展望

一般に無機化合物では、空間反転対称性の破れた半導体を新たに設計することは困難な為、有機・無機ハイブリッド化合物にキラル分子を導入するという本研究の手法は、新たなバルク光起電力材料の開発に道筋をつけるものと期待されます。また、バルク光起電力効果では、単一物質のみで光起電力を発生させることが可能であり、従来の太陽電池で必要となる精密な界面制御などのプロセスが省略出来ます。その為、これからの IoT*¹³ 時

代において必要となる大量のセンサへ、自立的に発電機能を持たせる太陽電池として組み込むことを考えた場合には、大きなコストの削減にもつながると考えられます。実用化には今回観測されたよりも大きな光起電力が必要な為、今後、今回観測されたバルク光起電力効果の機構を解明し、それに基づいた物質設計を通してより大きな光起電力を実現する物質の探索に取り組んでいきたいと考えています。

○発表論文

雑誌名: Journal of the American Chemical Society

英文タイトル: Bulk Photovoltaic Effect in a Pair of Chiral-Polar Layered Perovskite-Type Lead Iodides Altered by Chirality of Organic Cations

全著者: Po-Jung Huang, Kouji Taniguchi*, Hitoshi Miyasaka*

DOI: 10.1021/jacs.9b06815

○専門用語解説

※1 有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型半導体: 有機物と無機物から成るペロブスカイト型構造をとる半導体のこと。結晶構造は、二価金属を中心としてハロゲン原子が構成する八面体骨格が頂点共有して二次元的に広がった無機層で特徴付けられ、無機層の層数が異なる様々な類縁体(層状ペロブスカイト型構造)が知られている。有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型構造では、無機層と有機アミン分子からなる有機層が交互に積層した結晶構造となっている。A、B を有機分子、M を金属、X をハロゲン元素とすると、化学式は $(A)_n(B)_{n-1}M_nX_{3n+1}$ で表される。M = Pb の $APbX_3$ の化合物が一般に有機・無機ハイブリッドペロブスカイト型半導体と呼ばれ、高効率太陽電池材料として、近年、大きな関心を集めている。

※2 キラル: 図形や物体が、その鏡像と重ね合わせることが出来ない性質をもつこと。右手と左手の関係があること。

※3 p-n 接合: p 型(電子の少ない)半導体と n 型(電子の多い)半導体の一つの結晶内でつながった部分のこと。

※4 光起電力効果: 物質に光を照射することで電圧が発生する現象のこと。

※5 バルク光起電力: 物質そのものが持つ空間反転対称性の破れにより発生する光起電力のこと。

※6 キラリティ: 図形や物体が、その鏡像と重ね合わせることが出来ない性質のこと。掌性。

※7 反転心：空間座標 (x, y, z) を $(-x, -y, -z)$ に変換する際の原点のこと。

※8 強誘電体：電場を印加しなくても電気双極子モーメントが自発的に整列し、かつ電気双極子モーメントの方向を電場により反転出来る物質のこと。

※9 空間反転対称性の破れた：空間座標 (x, y, z) を $(-x, -y, -z)$ に変換する操作(空間反転操作)を施した際、構造が元の構造と一致しない状況。

※10 極性：物質内に存在する電氣的な偏りのこと。

※11 電気双極子モーメント：近接した正負の電荷のペアが作るベクトル量のこと。正負の電荷 $\pm q$ ($q > 0$)、 $-q$ の位置から $+q$ の位置に引いたベクトルを \mathbf{l} としたとき、 $q\mathbf{l}$ で表される物理量。

※12 電気分極：単位体積当たりの電気双極子モーメントの総和。

※13 IoT: Internet of Things の略。様々な「モノ(物)」がインターネットに接続され、情報交換することにより相互に制御される仕組みのこと。

○共同研究機関および助成

本研究は、村田学術振興財団研究助成、科学研究費補助金新学術領域研究「配位アシンメトリ」(代表：谷口耕治、No. JP17H05350)、「 π 造形科学」(代表：宮坂等、No. JP17H05137)、科学研究費補助金基盤研究(A)(代表：宮坂等、No. 16H02269)、基盤研究(C)(代表：谷口耕治、No. 16K05738)、挑戦的研究(萌芽)(代表：宮坂等、No. 18K19050)、特別推進研究(代表：腰原伸也、No. 18H05208)、特別研究員奨励費(代表：黄柏融、No. 18J20896)、東北大学金属材料研究所・先端エネルギー材料理工共創研究センター(E-IMR)からの助成を受けて実施されました。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所 錯体化学物性部門 准教授

谷口 耕治 (タニグチ コウジ)

TEL:022-215-2032

Email:taniguchi@imr.tohoku.ac.jp

東北大学金属材料研究所 錯体化学物性部門 教授

宮坂 等 (ミヤサカ ヒトシ)

TEL:022-215-2030

Email:miyasaka@imr.tohoku.ac.jp

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

富松(横山) 美沙

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email:pro-adm@imr.tohoku.ac.jp

Chirality dependence of bulk photovoltaic effect

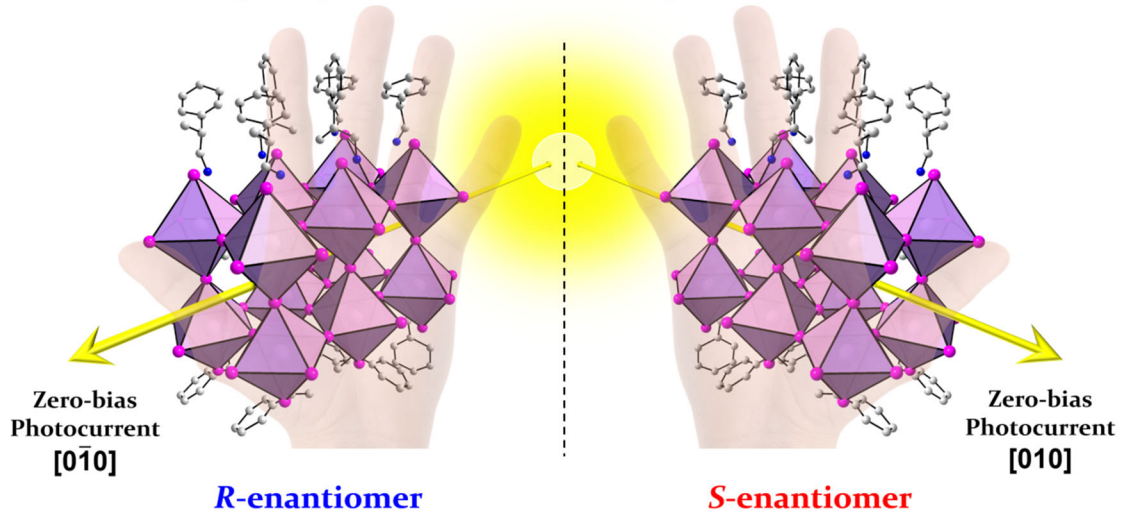


図1. キラルな有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型半導体におけるバルク光起電力効果発生概念図。キラルな関係にある半導体に光を照射すると、界面無し物質単体で光起電力が発生し、電場を印加しない状態でも電流(ゼロバイアス光電流)が流れるのが観測される。

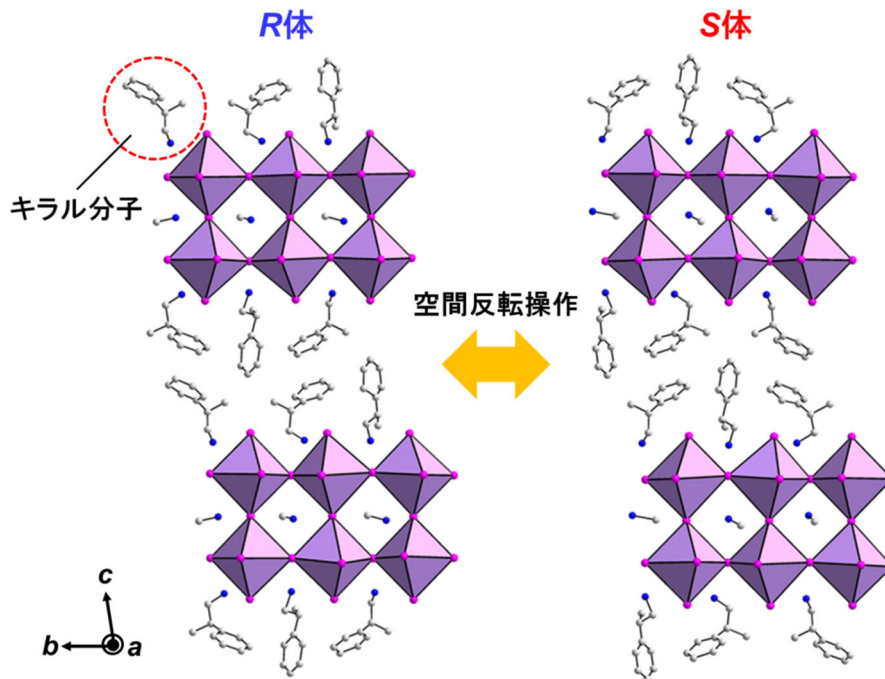


図2. キラルな有機・無機ハイブリッド層状ペロブスカイト型半導体の結晶構造。キラルな分子の層と無機物の層が交互に積層している。導入する分子のキラリティに応じて、異なる構造を持つ *R*体と *S*体の半導体が得られる。異なる二つの構造は互いに空間反転操作で入れ替わる関係にあり(操作前の元の構造と重ならない)、空間反転対称性が破れた状態にあることが分かる。

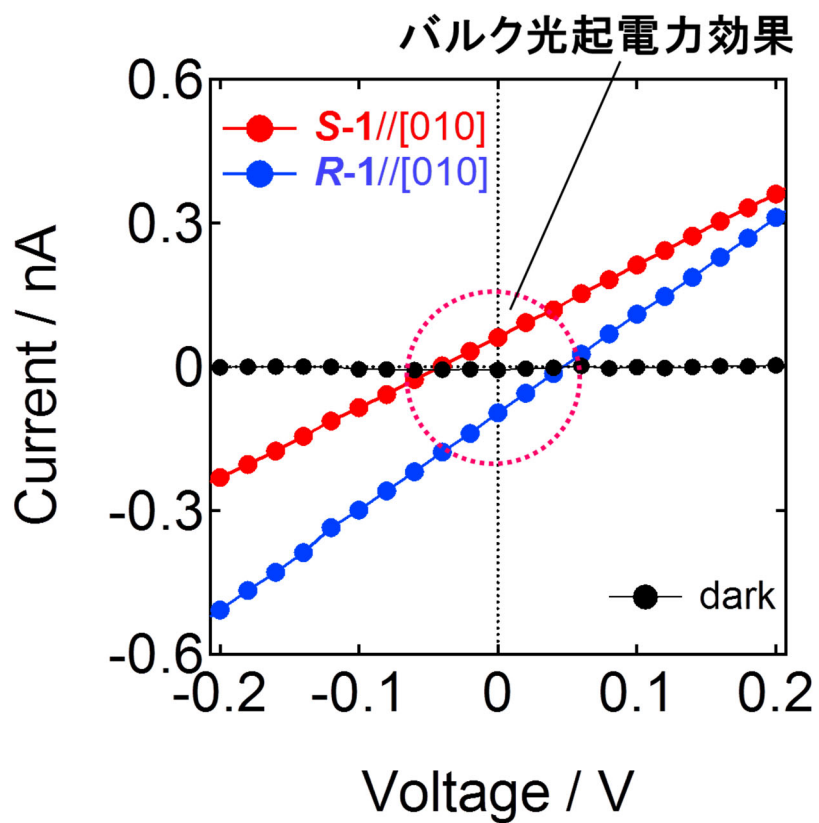


図3. バルク光起電力効果の観測。光照射すると光電流が流れるようになる(赤、青の線)が、電圧を印加しなくても流れる電流(ゼロバイアス電流)が観測される。これは、物質内にバルク光起電力が発生していることと対応付けられる。導入した分子のキラリティに依存してバルク光起電力の符号が逆転する様子も確認出来る。