

Bi(III)および Te(IV)を用いた有機-無機ハイブリッド一次元キラル単結晶の空間反転対称性の制御と光電変換機能

Space Inversion Symmetry Breaking and Photoelectric Conversion Properties of Bi(III) and Te(IV)-based 1D Chiral Single Crystals

早大先進理工¹ ○(B) 中村 大輝¹, (M1) 鈴木 ひかり¹, 木下 雄介¹, 石井 あゆみ¹

Waseda Univ.¹, °Daiki Nakamura¹, Hikari Suzuki¹, Yusuke Kinoshita¹, Ayumi Ishii¹

E-mail: ayumi.i@waseda.jp

空間反転対称性の破れと異方性を有する一次元構造の無機結晶、中でも強いスピン軌道相互作用を持つ重原子系において、Si などの高次元半導体では観測されない特異的な物理現象が近年報告され、高い注目を集めている。これまでに本研究では、ハロゲン化鉛の一次元らせん

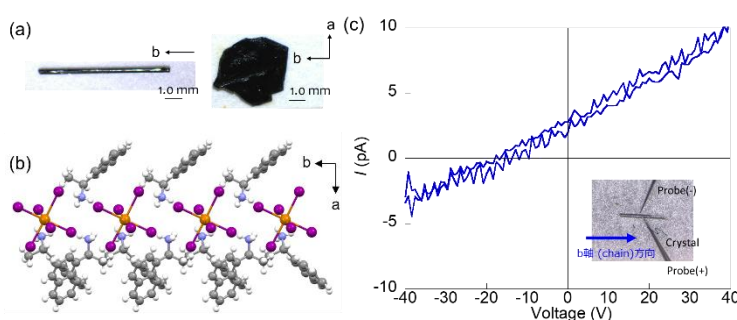


Fig. 1 (a) Photographic images and (b) the single crystal structure along *c* axes of $(S\text{-NEA})_2\text{TeI}_6$. (c) I - V curve under light irradiation.

構造を有機キラル分子により制御する手法を見出し、スピン偏極を利用した円偏光検出や 15 V を超えるバルク光起電力の発現に成功した^{1,2)}。一方で、空間反転対称性の破れた無機結晶の例は少なく、スピン偏極やバルク光起電力などの物理特性については未解明な点が多い。そこで本研究では、重原子イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Te^{4+} など) から構成される無機物質の一次元配列に対し、空間反転対称性の破れに伴う光・スピン物性の制御を試みた。ここでは、ヨウ化ビスマス (BiI_3) およびヨウ化テルル (TeI_4) を用いた一次元キラル単結晶の構造と光電変換特性について報告する。

有機キラル分子には、 R -(+)および S -($-$)-(1-ナフチル)エチルアミン (R - or S -NEA⁺) を使い、 BiI_3 または TeI_4 と共にヨウ化水素酸中で加熱溶解させた。温度を段階的に下げることで、赤色および黒色の単結晶がそれぞれ得られた。 Te^{4+} を含む単結晶の成長方向は前駆体濃度に依存し、高濃度条件下で針状結晶を、低濃度条件下で板状結晶を形成する (Fig. 1(a))。単結晶構造解析の結果から、両結晶ともに、 $[\text{TeI}_6]^{2-}$ からなる六配位八面体ユニットが NEA⁺ のアミノ基との水素結合により架橋され、 b 軸方向に一次的に配列した構造であった (Fig. 1(b)、 $(S(R)\text{-NEA})_2\text{TeI}_6$)。空間群は $P2_1$ であり、空間反転対称性の破れたキラルかつ極性を有する結晶構造である。 $(S\text{-NEA})_2\text{TeI}_6$ 単結晶の電流電圧測定の結果を Fig. 1(c) に示す。針状結晶の b 軸方向において、光照射下でゼロバイアス光電流と 10 V を超える開放電圧が観測された。Te と I からなる一次元構造の極性配列が起因するバルク光起電力効果を示唆した結果である。さらに、 a 軸方向に結晶を成長させることで (Fig. 1(a)右)、ゼロバイアス光電流を増大させることに成功した。Bi を用いた一次元らせん単結晶のキラリティに由来する光電変換特性についても報告する。

1) A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.* **2020**, *6*, eabd3274. 2) A. Ishii, et al., *in review*.