

# 研究終了報告書

## 「有機・無機ハイブリッド系を基軸としたトポロジカルスピン材料の開発」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：谷口 耕治

### 1. 研究のねらい

近年、新奇機能性材料の開発において、“トポロジー”が新たなパラダイムとして大きく注目を集めている。この“トポロジー”は、スピンなどの物質パラメータの連続変形によって状態が変換可能か否かにより、物質の電子状態・スピン状態を分類する新しい概念として導入されてきた。“トポロジー”を共通の言語とすることで、Kosterlitz-Thouless 転移状態や量子ホール効果等、独立して理解されてきた複雑な量子現象に対する統一的な観点が与えられ、最近では、トポロジカル絶縁体、トポロジカル超伝導、磁気スキルミオン、ワイル半金属、量子スピン液体など、多彩なトポロジカル物質群の創出にもつながってきている。

本研究ではこのうち、実空間のトポロジーで特徴づけられる磁気スキルミオンなどのトポロジカルスピン系の開発を出発点とした。トポロジカルスピン系で現れる渦状の磁気構造は、空間反転対称性の破れた系において、強磁性交換相互作用とジャロシンスキー・守谷相互作用が競合することで生じる、ノンコリニア/ノンコプラナ(非共線的/非共面的)なスピン構造(スピン同士が捻じられた構造)から形成される。しかし、様々な種類の磁性体を作ることの出来る無機化合物では、空間反転対称性の破れの制御を、物質設計を通じて行うことが極めて困難であり、このことが、新たなトポロジカルスピン物質開発を妨げる一つの要因となってきた。

この課題に対し本研究では、有機分子を無機骨格に組み込むことが可能な有機・無機ハイブリッド化合物を舞台として、空間反転対称性の破れた強磁性体の物質設計を実現し、トポロジカルスピン材料の開発を試みる。具体的には、空間反転対称性を必ず破ることの出来るキラリティを、有機分子を介して強磁性無機骨格に導入するという独自の戦略に基づき、強磁性交換相互作用とジャロシンスキー・守谷相互作用が競合する新規化合物を創出し、新奇トポロジカルスピン相の誘起を目指す。またトポロジカル物質の対象を磁性体に限定せず、強いスピン・軌道相互作用を有する非磁性の系にも拡張し、運動量空間のトポロジーを反映した電子物性開拓にも取り組んでいく。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

強磁性(FM)交換相互作用とジャロシンスキー・守谷(DM)相互作用の競合した物質の開発を通して、トポロジカルスピン材料の開発に取り組んだ。具体的には、様々なキラルアミンと磁性金属ハロゲン化物の組み合わせにより、空間反転対称性の破れた強磁性体の開発を行い、二つの相互作用が競合する舞台の創出を目指した。その結果、Cu系とMn系において、幾つかの空間反転対称性の破れた強磁性体の新規物質開発に成功した。このうち、二次元ペロブスカイト型の有機・無機ハイブリッド銅臭化物に関しては、トポロジカルスピン相の同定までは至らなかったが、物質開発指針の狙い通りに、FM交換相互作用とDM相互作用の競合を生

じさせることに成功した。一方、同じ有機分子を含む有機・無機ハイブリッド銅塩化物の系では、FM 交換相互作用に比べて DM 相互作用が弱く、トポロジカルスピン相の誘起はならなかったものの、強磁性-強トロイダル秩序型の珍しいマルチフェロイクスの形成を実現した。この系の強磁性-強トロイダル秩序相では、光学的電気磁気効果に起因する非相反的方向二色性の発現が確認され、強磁性-強トロイダル秩序の発達を非相反的方向二色性の信号を通して観測することに成功した(原著論文 1)。

また、研究計画を一部変更し、非磁性の空間反転対称性の破れた半導体の開発にも取り組んだ。具体的には、磁性体のときと同じくキラルアミンを、鉛ヨウ化物と組み合わせることで物質開発を進めた。特に、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を持つ系を開発することに成功した。この系においては、キラルな系特有の  $k$  空間における放射状のスピン構造を反映した円偏光ガルバノ効果を観測し、信号のキラリティ依存性を見出した。キラルな結晶構造を持つ系において、円偏光ガルバノ効果のキラリティ依存性を初めて観測することに成功した(原著論文 2)。またこの他に、異なる種類の空間反転対称性の破れ(キラル、極性、キラル&極性)を持つ二次元ペロブスカイト型の有機・無機ハイブリッド鉛ヨウ化物の開発を行い、バルク光起電力効果の発現に極性が重要な因子であることを見出した。この結果より、この系のバルク光起電力効果の起源が、 $k$  空間の幾何学的構造を反映したシフト電流機構である可能性が示唆された(原著論文 3)。

## (2) 詳細

研究テーマ A「トポロジカル電子物性の探索」

### ➤ 二次元ペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド銅塩化物における非相反的方向二色性

研究テーマ B の物質開発の過程で得られた新規の二次元ペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド銅塩化物( $S/R$ -CuCl ( $S/R$ -1))では、交流磁化率測定により磁気相図の作成を行ったところ、同じキラル分子を導入した  $S/R$ -CuBr とは異なり、磁氣的相互作用の競合を示唆する複雑な逐次相転移は観測されず、単純に強磁性相のみの磁気相図が得られた。これはハロゲン元素が原子番号の小さな Cl になった為、DM 相互作用が弱く、FM 交換相互作用が支配的に働いていると推測される。この系に関しては、結晶構造を詳細に調べたところ、空間反転対称性の破れを導入した非磁性の有機層だけでなく、磁性イオンを含む無機層でも、空間反転対称性が破れていることが明らかになった。特に無機層の磁性元素の  $Cu^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) に着目したところ、磁気モーメントとその反転心からの変位で定義される強磁性成分のトロイダルモーメント(C. Ederer, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* 76, 214404 (2007))の発現が期待される結晶構造をとっていることが分かった。

そこで実験的に強磁性相におけるトロイダルモーメントの検出を試みたところ、トロイダルモーメントが誘起する光学的電気磁気効果による非相反的方向二色性(NDD: 光の伝搬方向に依存した光吸収現象)の観測に成功した(図 1)(原著論文 1)。

$S/R$ -CuCl では、自発電気分極と自発磁化が同時に発生しているが、自発電気分極と自発磁化の起源が異なっている為、両者の結合は弱く、通常は顕著な電気磁気応答は期待出来ない。一方、本研究では、50 mT 程度の弱磁場で非相反的方向二色性を制御出来ることを見出された。この特徴は、 $S/R$ -CuCl が、強磁性秩序の形成と同時に、トロイダルモーメントが強

に整列した強トロイダル秩序を生成する、強磁性-強トロイダル秩序型のマルチフェロイクスになっていることに起因すると考えられる。このような、純粋に強的成分のみで磁気-トロイダル秩序相が形成されるマルチフェロイクスは、本研究で見つかった銅塩化物が、初めての系である。

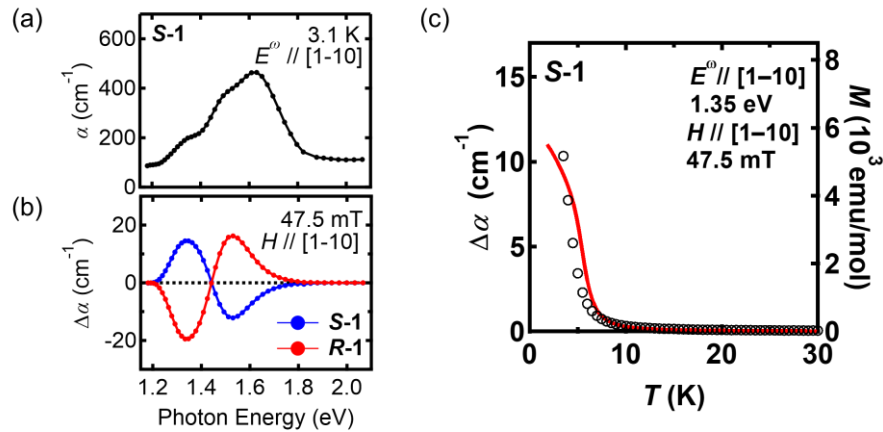


図 1. *S/R*-CuCl (*S/R*-1) の(a) 吸収係数 (b) NDD スペクトル (c) NDD 信号の温度依存性

このテーマにおける非相対的方向二色性の測定は、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の有馬孝尚教授、阿部伸行助教(現 日本大学文理学部物理学科 准教授)、並びに東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの木村尚次郎准教授との共同研究により行われた。

#### ➤ 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における円偏光ガルバノ効果

*R/S*-1-(4-ブロモフェニル)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)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>; BrPEA<sup>+</sup> = (BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CHCH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、以下、*S/R*-2 と略記) では、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系では初めて、キラルな空間群(結晶学の定義)を持つ系を開発することに成功した。この系は、キラリティにより空間反転対称性が破れているのに加えて、化合物の構成要素である鉛、ヨウ素ともに原子番号が大きく( $Z_{\text{Pb}} = 82$ ,  $Z_{\text{I}} = 53$ )、強いスピン・軌道相互作用を内在している。その為、バンドのスピン分裂に伴うスピン偏極物性発現の舞台として期待される。実際に、この物質の第一原理計算を行ったところ、スピン・軌道相互作用に起因する大きなスピン分裂がバンドに現れることが見出された。興味深い点は、さきの磁性体のときと同様に、空間反転対称性の破れを導入したキラル分子層に隣接した無機層においても、空間反転対称性の破れの効果が観測されているという点である。このようなキラル分子層の近接効果による無機層の電子状態への影響は、鉛ヨウ化物層の光吸収における円二色性の形でも観測された。

この系においては、スピン偏極物性として円偏光ガルバノ効果(CPGE)に着目した。円偏光ガルバノ効果とは、物質に円偏光を照射した際に、ゼロバイアスで光電流が発生する現象のことである。特に最近では  $k$  空間における幾何学的パラメータ(ベリー曲率双極子)との関連性も議論され、注目されている。本研究では、対称性に基づいて、光を斜め入射して光電流の測定を

行い、CPGE を観測した(図 2)。

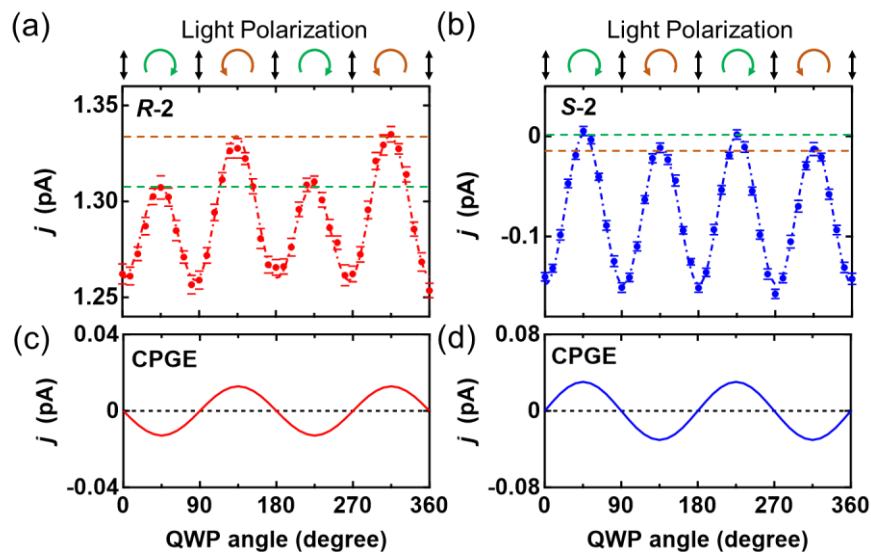


図 2. *S/R-CuCl (S/R-1)* の(a) 吸収係数 (b) NDD スペクトル (c) NDD 信号の温度依存性

観測された CPGE は、キラルな系特有のワイル型のスピン・軌道相互作用 ( $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ ) によって、 $\mathbf{k}$  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ると、円偏光と電子系の角運動量保存過程により理解できることが分かった。また興味深いことに、観測されたゼロバイアス光電流の符号は鏡像体間で反転しており、円偏光ガルバノ効果のキラリティ依存性の観測に成功した。これはキラルな結晶構造を持つ系における、CPGE のキラリティ依存性の初めての観測となる(原著論文 2)。

このテーマにおいては、第一原理計算に関して領域アドバイザーの笹川崇男准教授(東京工業大学フロンティア研究所)と共同研究を行い、円偏光ガルバノ効果の測定に関して、東北大学大学院理学研究科物理学専攻の松原正和准教授のグループとの共同研究を行った。

### 3. 今後の展開

本研究を通じて明らかになった重要な知見は、アキラル無機骨格層とキラル有機分子層をファンデルワールス力や水素結合などで弱く結合して積層構造を形成するだけで、キラル有機分子層からの近接効果によって、比較的簡単に空間反転対称性の破れた磁性体やスピン・軌道相互作用の強い半導体の物質設計が出来るということであった。本研究では、有機・無機ハイブリッド金属ハロゲン化物を合成するという範囲で研究を行ったが、今後、電気化学的なイオンインターカレーションなどを利用して、層状遷移金属ダイカルコゲナイドなどのファンデルワールス層状物質にキラル分子イオンを外部から導入して、新しい空間反転対称性の破れた強磁性体・金属・超伝導体などを人工的に創出するといった展開が考えられる。また、金属や半導体の表面にキラル分子薄膜を形成し、人工的な有機・無機ハイブリッドキラル界面を創出することで、キラル電子状態を誘起し、新奇トポロジカル電子物性の開拓へと研究を拡張するといった展開も興味深いと考えている。

また本研究の成果が将来的な社会実装につながるためには、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系の特徴である、溶液状態から塗布して薄膜化可能であるという性質を製品の作製に利用出来るようにする必要がある。有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系は、現在、優れた太陽電池材料として薄膜化技術の進展も目覚ましい為、この技術を利用することが出来れば、早ければ 10 年くらいのスパンで、新しいフレキシブルスピントロニクス材料の開発などにつながっていくのではないかと考えている。

#### 4. 自己評価

本研究の当初の目的は、FM 交換相互作用と DM 相互作用の競合した強磁性体の物質開発を行い、トポロジカルスピン相を探索するというものであった。この目的に対しては、トポロジカルスピン相を発見して同定するというところまでは至らなかったが、FM 交換相互作用と DM 相互作用の競合した強磁性物質を開発するというところまでは達成することが出来た。トポロジカルスピン相の同定に至らなかった理由は、現時点で利用できる装置の性能の問題で判別が出来なかったという側面もある為、今後の科学技術の進展によっては、本研究で開発した物質がトポロジカルスピン材料であったことが、将来発見される可能性も十分にあると考えている。

研究の進め方に関しては、キラル分子を導入した場合、研究開始前に考えていたよりも磁性化合物が出来にくいということが分かった為、当初計画を変更して、研究対象を非磁性の系にも拡大する方向で研究を展開した。その結果、新規に開発した非磁性半導体で、円偏光ガルバノ効果やバルク光起電力効果といった、 $k$  空間の幾何学的位相に関係したパラメータ(ベリー曲率、ベリー接続)と対応付けられる非線形光伝導現象を開拓することに成功した。また、磁性体に関しても、FM 交換相互作用と DM 相互作用の競合していない、当初の目論見から外れる強磁性体を捨てずに、物性探索を続けたことで、強磁性-強トイダル秩序型のマルチフェロイクスという珍しい系の発見につながった。このように、狭い研究目標に縛られ過ぎずに、柔軟な姿勢で研究費を使用しながら研究に取り組んだことで、新しい発見をすることに成功しており、自身では、うまく研究を展開することが出来たと考えている。科学技術及び社会・経済への波及効果に関しては、応用上重要な光電流効果において、スピン偏極光電流の誘起を示唆するような現象(キラリティ依存の円偏光ガルバノ効果)の観測にも成功しており、今後、新しい光スピントロニクス材料の創出などに貢献出来たのではないかと考えている。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:4件

1. [Kouji Taniguchi\\*](#), Masaki Nishio, Nobuyuki Abe, Po-Jung Huang, Shojiro Kimura, Takahisa Arima, Hitoshi Miyasaka, Magneto-Electric Directional Anisotropy in Polar Soft Ferromagnets of Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60, 14350-14354, 責任著者

二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト銅塩化物に対し、有機分子を介してキラリティを導入することで、空間反転対称性の破れた強磁性体を新規に開発し、非相反的方向二色性

の観測に成功した。単結晶 X 線構造解析により結晶構造を詳細に調べたところ、この系では、強磁性相でトロイダルモーメントも同時に秩序化しており、強磁性-強トロイダル秩序型の珍しいマルチフェロイクスになっていることが見出された。

2. Po-Jung Huang, Kouji Taniguchi\*, Masato Shigefuji, Takatsugu Kobayashi, Masakazu Matsubara, Takao Sasagawa, Hiroyasu Sato, Hitoshi Miyasaka\*, Chirality-Dependent Circular Photogalvanic Effect in Enantiomorphic 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, *Advanced Materials*, 2021, 33, 2008611 (1)-(9), 責任著者

キラリ分子を導入した二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト鉛ヨウ化物において、キラリティの制御が可能な重元素から成る新しい半導体の開発に成功した。開発した半導体では、第一原理計算より、重元素に起因した強いスピン・軌道相互作用による運動量空間におけるスピン分裂の存在が示唆され、このスピン分裂状態を反映した円偏光ガルバノ効果が観測された。本研究では、キラリな結晶構造を持つ系において、初めてキラリティ依存性を示す円偏光ガルバノ効果の観測に成功した。

3. Po-Jung Huang, Kouji Taniguchi\*, Hitoshi Miyasaka\*, Crucial Contribution of Polarity for Bulk Photovoltaic Effect in a Series of Non-Centrosymmetric Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, *Chemistry of Materials*, 2022, 34, 4428-4436, 責任著者

二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト鉛ヨウ化物に対し、異なる種類のキラリ分子を導入することで、キラリ、極性、キラリ&極性という3種類の空間反転対称性の破れた半導体を開発し、バルク光起電力効果と対称性の破れの相関関係を調べた。その結果、キラリな系ではバルク光起電力は観測されず、極性の系とキラリ&極性の系で電気分極方向に依存したバルク光起電力効果が発生することが見出された。本研究の実験結果から、バルク光起電力効果の誘起に、極性が重要な要素であることが示された。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のものも含む)

1	発 明 者	
	発 明 の 名 称	
	出 願 人	
	出 願 日	
	出 願 番 号	
	概 要	

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Kouji Taniguchi, “Zero-Bias Photocurrent Generation in Chirality-Introduced Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskites”, 2nd International Meeting on Thin Film Interfaces, Surfaces and Composite Crystals, Web 会議, 2021. 11. 10. (国際会議招待講演)
2. Kouji Taniguchi, “Magneto-electric correlation in organic-inorganic hybrid systems”, 第 72 回錯体化学討論会, 福岡, 2022. 9. 26. (国内会議招待講演)
3. 谷口耕治, “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”,

応用物理 90, No. 11, pp. 670-674 (2021) (解説記事)

4. 「眺める方向によって明るさが変わる磁石の開発に成功—有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系材料の新しい光機能を開拓—」, 2021. 5. 25. (プレスリリース)
5. 「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—」, 2021. 3. 24. (プレスリリース)