

令和3年5月25日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所  
東京大学大学院新領域創成科学研究科

## 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

### 【発表のポイント】

- 眺める方向によって明るさが変化する磁石材料の開発に成功しました。
- 身の回りの磁石が出す程度の弱い磁場で明るさの制御が可能になります。
- 優れたフォトニクス\*1 材料として注目されている有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系化合物\*2 の新しい光機能の開拓を行いました。

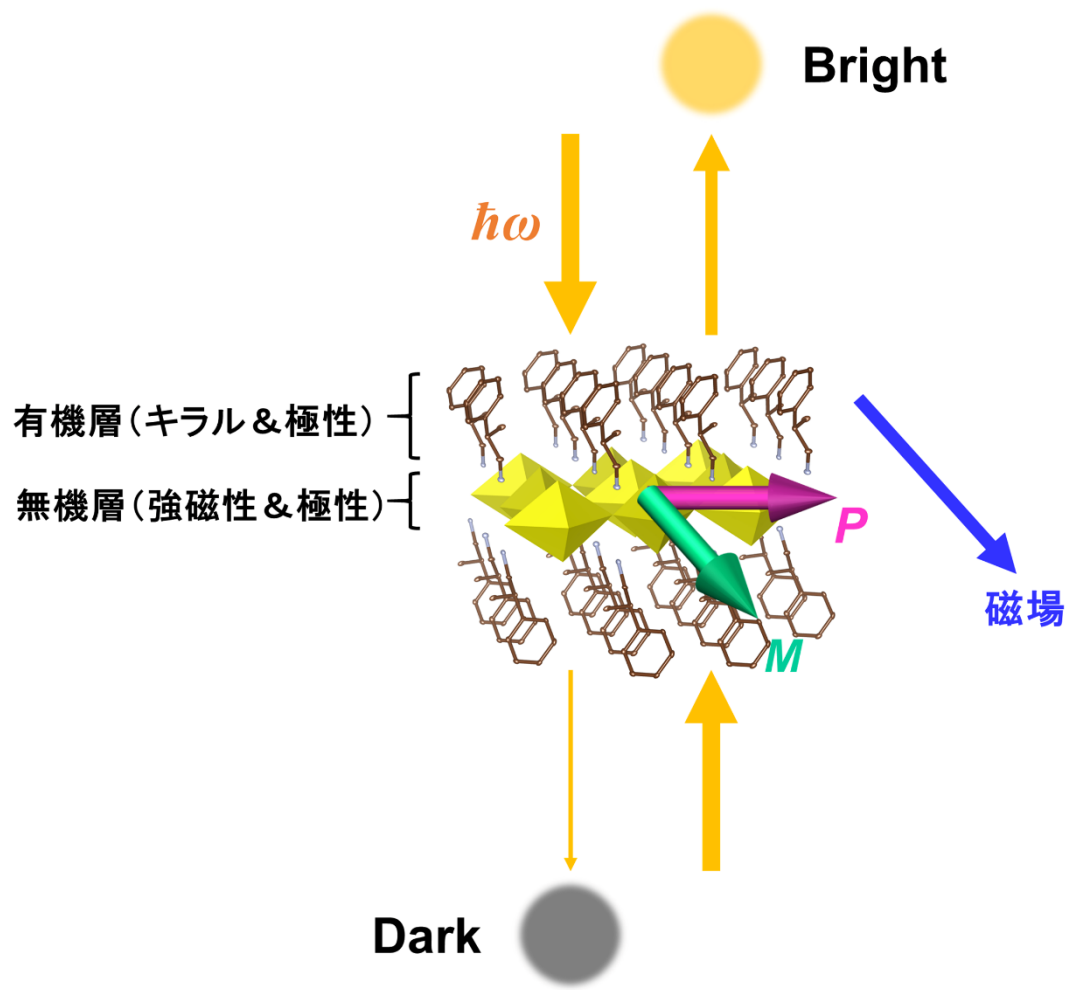
### 【概要】

有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系化合物は、比較的低温かつ簡便なプロセスでの合成が可能でありながら、優れた太陽電池材料としての光学特性を示すことなどから、新しいフォトニクス材料として世界的に注目を集めています。これまでこの材料の光機能の開拓は、磁性を持たない化合物のみに限定されていましたが、磁性を持つ化合物に目を向けることで、光と磁性を結びつけるような新しい光機能の創出も期待されます。

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、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准教授)らとの共同研究により、二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト\*3 において、キラル\*4 分子を用いて反転心\*5 を持たない磁石の材料設計に成功し、身の回りにある磁石が出すような弱い磁場で、眺める方向により明るさが変化する機能を発現させることに成功しました。

今後、本研究で示された材料設計指針によって物質開発が進むことで、さまざまなスピントロニクスデバイスへの応用展開などが期待されます。

本研究成果は、ドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」(5月24日付:日本時間5月25日)に掲載されました。



## 【詳細な説明】

### ○研究背景

近年、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト(OIHP)と呼ばれる化合物が、低温かつ簡便なプロセスでの合成が可能でありながら、実用化レベルの高効率の太陽電池材料となることから、世界的に注目を集めています。また、光検出器や発光ダイオードなどフォトニクス材料としての優れた特性も報告されるなど、光機能の開拓が精力的に行われています。これまで OIHP やその類縁体におけるこのような光機能の開拓は、有機分子と鉛ハロゲン化物の無機骨格から結晶構造が構成される、非磁性の化合物で行われてきており、光と電気の結合に焦点が当てられてきました。一方で、OIHP の類縁体の層状化合物では、無機骨格に磁性元素を導入して磁石を作ることができることが知られていましたが、光と磁性の結合を利用した光機能の開拓は、これまで行われていませんでした。

### ○成果の内容

本研究では、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系材料において、物質を眺める方向によって明るさや色が違って見えるという奇妙な磁気光学現象(光学的電気磁気効果\*6(図1))が期待される、反転心を持たない磁石(強磁性体)の開発を行いました。具体的には、有機物と無機物のナノシートが交互に積み重なった層状の二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト(2D-OIHP)で、無機骨格に磁性元素を組み込めるのに加えて、サイズが大きな分子でも導入できる点に着目し、強磁性を示す 2D-OIHP 銅塩化物にキラル分子を導入し、空間反転対称性の破れ\*7 を誘起しました(図2)。開発された化合物では、空間反転対称性が破れた結果、キラリティだけでなく極性\*8 の発生も確認され、強磁性状態でこの極性軸方向と垂直に磁場を印加することで、光学的電気磁気効果の観測に成功しました(図3)。さらにこのような光応答を、我々の身の回りにある永久磁石が出すような弱い磁場で制御できることを見出しました。

### ○意義・課題・展望

本研究により、有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系材料が、光・電気結合だけでなく、光・磁性結合による光機能材料としても期待されることが分かりました。光学的電気磁気効果が発現しうる、新しい極性強磁性の開発は、無機化合物で対称性の制御が難しいことから、これまでは物質設計性の高い分子性化合物で行われてきました。しかし、光学的電気磁気効果の観測に至った例はなく、本研究の 2D-OIHP が、初の光学的電気磁気効果を示す物質開発例になります。これは、有機分子を介して導入した空間反転対称性の破れの影響が、無機層に反映されるという、最近明らかになってきた 2D-OIHP の特性によるものと考えられます。今回、開発された材料には、低温にしないと光学的電気磁気効果が発現しないという課題がありますが、今後、室温以上の強磁性転移温度を持つ有機・無機ハイブリッド化合物の物質開発を進めることで、光スイッチや光アイソレータなどのさまざまなスピニクスデバイスへの応用展開が期待されます。

○発表論文

雑誌名: Angewandte Chemie International Edition

英文タイトル: Magneto-Electric Directional Anisotropy in Polar Soft Ferromagnets of Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites

全著者: Kouji Taniguchi,\* Masaki Nishio, Nobuyuki Abe, Po-Jung Huang, Shojiro Kimura, Taka-hisa Arima, Hitoshi Miyasaka

DOI: 10.1002/anie.202103121

○専門用語解説(注釈や補足説明など)

※1 フォトニクス: 光を扱う科学と応用に関する研究分野のこと。

※2 有機・無機ハイブリッドペロブスカイト系化合物: 有機物と無機物から成るペロブスカイト型構造の化合物とその類縁体の層状化合物のこと。結晶構造は、二価金属を中心としてハロゲン原子(周期表の 17 族元素の総称。フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチンが相当。)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が知られている。太陽電池材料として知られる有機・無機ハイブリッドペロブスカイトは、無機層が無限に連なった極限の構造に相当する。この場合、有機分子は無機骨格の空孔に収容された構造となる。

※3 二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト: 有機・無機ハイブリッドペロブスカイトの類縁体の層状化合物のこと。無機層と有機アンモニウム分子カチオンからなる有機層が互に積層した結晶構造となっている。

※4 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(キラリティ)をもつこと。右手と左手の関係があること。

※5 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。

※6 光学的電気磁気効果: 光の領域における電気磁気効果のこと。反転心を持たない強磁性体などでは、磁性と誘電性に相関が生じ、これを電気磁気効果と呼ぶ。光は時間的に振動する電場と磁場の波(電磁波)なので、動的な電気磁気効果が存在し、これを光学的電気磁気効果と呼ぶ。この効果があると、光の進行方向に依存して光の吸収量が変わるといったことが起こる為、眺める方向により色や明るさが違って見える。

※7 空間反転対称性の破れ: 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くなる状況。

※8 極性: 正負の電荷が偏って現れた状態。

○共同研究機関および助成

本成果は、東北大学金属材料研究所、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の共同研究によるものです。また本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業個人型研究 (さきがけ) (JPMJPR19L4)、文部科学省 科学研究費助成事業 新学術領域研究 (配位アシンメトリ (17H05350)、J-Physics : 多極子伝導系の物理 (18H04309, 16H01065))、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金基盤研究 (A) (20H00381)、基盤研究 (B) (20H01829, 17H02917)、基盤研究 (C) (20H00381)、挑戦的萌芽 (18K19050)、特別推進研究 (18H05208)、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) からの支援を受けて実施されました。

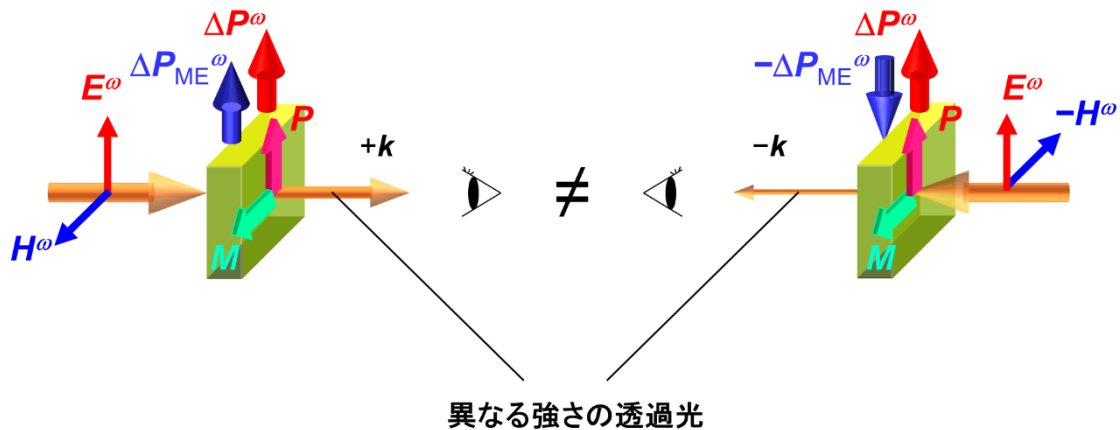


図1. 光学的電気磁気効果の概念図。電気分極 ( $P$ ) を持つ強磁性体 (極性強磁性体) では、磁性と誘電性に相関 (電気磁気効果) が生じ、光 (電磁波) の電場 ( $E^\omega$ ) による電気分極 ( $\Delta P^\omega$ ) だけでなく、磁場 ( $H^\omega$ ) でも電気分極 ( $\Delta P_{ME}^\omega$ ) が生じる。光が物質に入射する方向 ( $\pm k$ ) によって、 $\Delta P^\omega$  と  $\Delta P_{ME}^\omega$  の干渉の仕方が異なる為、物質を眺める方向 (表裏) で明るさが異なるといった光学現象が発生する。

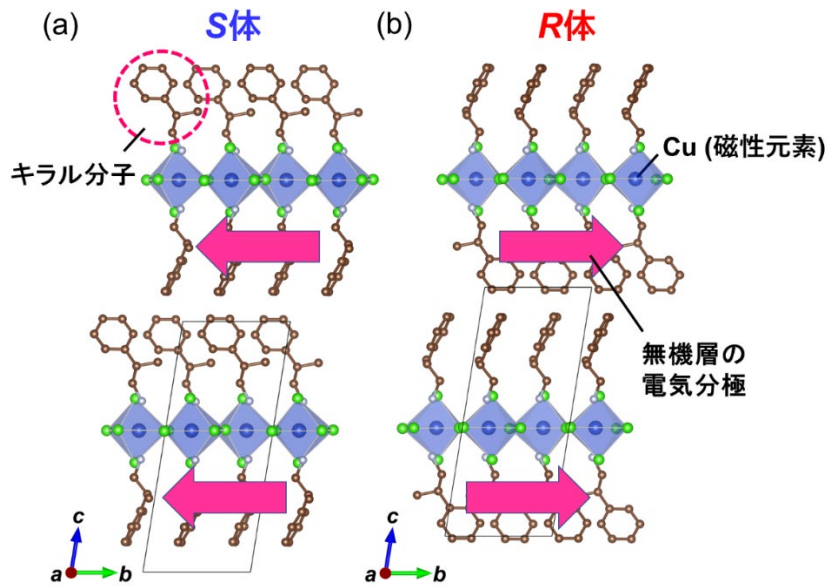


図2. キラリティを導入した二次元有機・無機ハイブリッドペロブスカイト強磁性体の結晶構造。有機層と無機層が交互に積層している。無機層に磁性元素、有機層にキラル分子を組み込むことで、空間反転対称性の破れた強磁性体を作ることが可能。開発した化合物では、キラリティに加えて極性も発生していることが見出された。

表と裏の透過光強度を差し引いたCCD画像

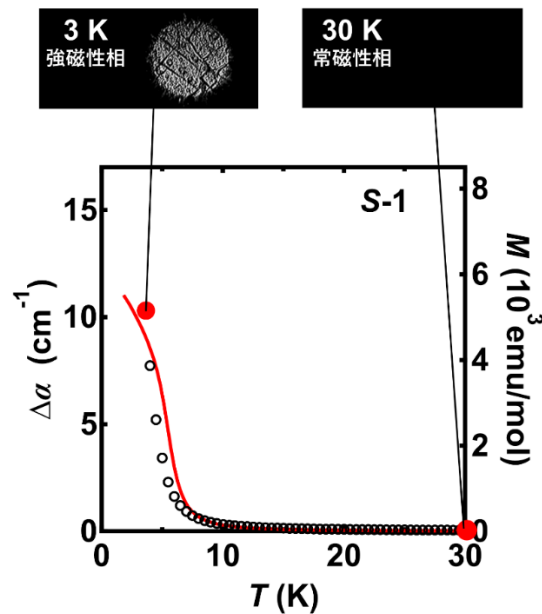


図3. 光学的電気磁気効果の観測。強磁性相(磁石になった状態)で、物質の表と裏からの透過光強度に違いが生じる。グラフ中の $\Delta\alpha$ は光が入射する方向を変えたときの吸収係数の差、 $M$ は試料の磁化を表している。

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

錯体物性化学研究部門

谷口 耕治

TEL:022-215-2032

Email:[taniguchi@imr.tohoku.ac.jp](mailto:taniguchi@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

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

Email:[imr-press@imr.tohoku.ac.jp](mailto:imr-press@imr.tohoku.ac.jp)

東京大学大学院新領域創成科学研究科 広報室

TEL:04-7136-5450

Email:[press@k.u-tokyo.ac.jp](mailto:press@k.u-tokyo.ac.jp)