

第一原理計算を活用した準安定強相関物質の設計開発

基礎工学研究科 物質創成専攻

教授 石渡 晋太郎

Researchmap <https://researchmap.jp/ishiwata>



研究の概要

本研究では、第一原理計算を用いて仮想的な組成および構造の各圧力での安定性を可視化し、その結果を基に段階的な合成ルートを設定することで、異常高原子価の Fe^{4+} イオンを内包する新しいペロブスカイト型酸化物 $(Ca,Ba)FeO_{3-\delta}$ の合成に成功しました。さらに放射光X線を用いた精密構造解析によりAサイトや酸素欠損の秩序形成を確認し、磁気測定や磁性を仮定した第一原理計算から、らせん磁性が実現している可能性を見出しました。本研究は、計算と合成実験を往復しながら準安定相へ到達する戦略の有効性を示すものです。

研究の背景と結果

我々は、計算・情報科学を活用した高压合成法により、スピントロニクス材料や熱電変換材料などの機能性量子物質の開発を進めています。我々が着目してきた異常高原子価の Fe^{4+} イオンを内包するペロブスカイト型酸化物は、特異な電子状態に起因した風変わりな磁性を示します。一方で、これらの準安定酸化物は常圧では熱力学的に不安定で、合成条件の最適化も難しいため、体系的な物質開拓が進みにくいという課題がありました。そこで今回、DFT計算を用いてCa-Ba-Fe-O系候補物質の合成経路の検討を行い、 Fe^{4+} を内包するペロブスカイト型酸化

物の戦略的開拓を試みました。まず候補物質の酸素欠損相および充填相合わせて6種類の系に対して、各圧力でのエンタルピー計算を行いました(図1左下)。その結果、酸素欠損を有する2種類のAサイト秩序相 $CaBaFe_2O_6$ および $CaBa_2Fe_3O_9$ が高压下で実現しやすいことが示され、実際にこれらを合成することに成功しました。さらに、これらを穏やかな条件でオゾン酸化することで、同価数の Ca^{2+} , Ba^{2+} が秩序化した珍しいペロブスカイト $CaBaFe_2O_{6-\delta}$ および $CaBa_2Fe_3O_{9-\delta}$ を得ることに成功しました。さらに後者においては、磁化測定および磁性を仮定したDFT計算から、 Fe^{4+} に起因したらせん磁性が生じている可能性が示唆されました。本研究で用いたDFT計算と高压合成を組み合わせた探索手法は、準安定な新規強相関酸化物の開拓を加速するものと期待されます。

研究の意義と将来展望

本研究は、各圧力での第一原理計算によって多次元空間の合成経路を可視化し、特異ならせん磁性を示す準安定ペロブスカイトを戦略的に設計開発できることを示しました。この手法は新たなスピントロニクス機能を示す準安定強相関物質の効率的開拓に繋がることを期待されます。

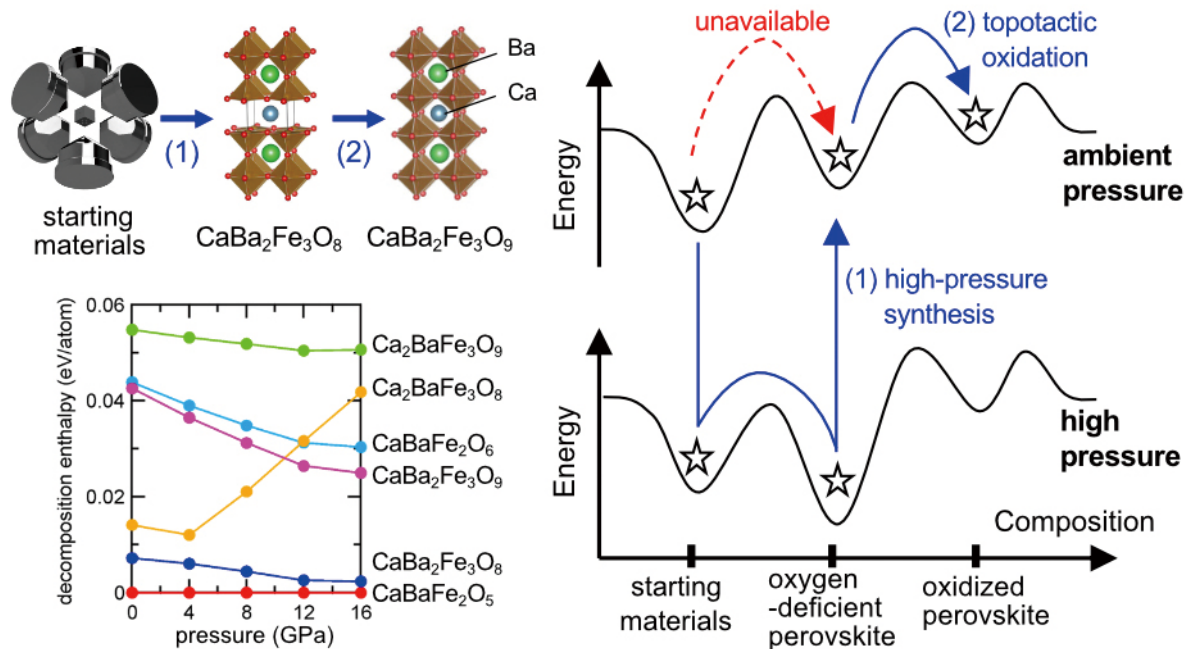


図1. 第一原理計算を活用した新規Aサイト秩序型ペロブスカイト $(Ca,Ba)FeO_3$ の合成

特許

論文 Onose, Masaho et al. Exploration of metastable A-site ordered perovskites $(Ca,Ba)FeO_{3-\delta}$ by computationally guided multistep synthesis. J. Am. Chem. Soc. 2025, 147(10), 8260-8266. doi: 10.1021/jacs.4c15392

参考URL <https://qm.mp.es.osaka-u.ac.jp/>

キーワード 強相関酸化物、高压合成、第一原理計算