

先端無機固体化学研究領域の研究紹介

先端無機固体化学

現在の IT 社会は多くの電子デバイスの発展の上に成り立っています。その主役はシリコンを中心とする半導体なのですが、高速化・大容量化に伴い、半導体では実現できない様々な機能が要求されるようになってきています。そうした中で我々が注目しているのは、「機能性酸化物」です。無機遷移金属酸化物は、半導体にはない多彩な物性（誘電性、磁性、光学特性、電気化学特性、電気伝導性、等々）を示し、多くの新しい機能を実現する材料として期待されています。ナノスケールレベルで構造制御された物質の設計・合成・評価を通して、多彩な「物性」の起源である結晶構造や電子状態を解明し、新たな「機能材料」を探索・開発していくことを目標に研究を進めています。最近の研究成果を2件紹介します。

遍歴強磁性体 SrRuO₃ のトポロジカルホール効果的振舞いの別解釈

遷移金属酸化物は磁性と電気伝導性が密接に関連した多彩な物性を示します。4d 遍歴強磁性体である SrRuO₃ (SRO) の磁気輸送特性に関してはフェルミ準位付近に交差をもつ特異なバンド構造に起因したベリー一曲率が重要な役割を果たし、温度変化や電界印加によって異常ホール効果の符号が反転することが知られています。また最近では、単純な異常ホール効果の描像では説明できないホール抵抗率の特異な振舞いも見出され、トポロジカルホール効果との関連性も指摘され注目を集めています。本研究では SRO エピタキシャル薄膜を作製し、マイナーループ、磁場掃引速度依存性や電界変調など、磁気輸送特性の詳細な評価からホール抵抗率 ρ_{xy} の特異な振舞いの起源を調べました。得られたすべての結果は、トポロジカルな描像を用いなくとも、「正と負の異常ホール効果を示す領域が共存する」という試料中の不均一性を考慮したモデルでコンシステントに説明できることが分かりました。

異常高原子価 Fe イオンを含む層状ペロブスカイトにおけるサイト間での価数反転[2]

遷移金属イオンの多くは複数の価数状態をとることが可能で、このため遷移金属酸化物は多種多様な組成・構造・機能をもちます。我々は Fe⁴⁺、Co⁴⁺ のような高い価数を持った異常高原子価イオンを含む遷移金属酸化物に着目し、それらの遷移金属イオンの価数不安定性の解消に起因した新規物性の開拓に取り組んでいます。その中で最近、高温高压条件を用いることで、異常高原子価 Fe⁴⁺ を含む酸素欠損のない 12 層ペロブスカイト BaFeO₃ の合成に成功しました。この物質は、12 層という長周期の層状構造をもつことに起因して、3 つの結晶学的に異なる Fe サイトを有します。500 K より高温ではいずれの Fe サイトも 4 価状態ですが、価数不安定性を解消するために 500, 290 K において 2Fe⁴⁺ → Fe⁵⁺ + Fe³⁺ への電荷不均化が逐次的に生じることが分かりました。さらに特筆すべきことに、50 K では電荷付近後の二つの Fe サイト間での 3 価状態と 5 価状態の価数反転という初めての現象を発見しました。

[1] D Kan, K Kobayashi, Y Shimakawa, *Physical Review B* **101**, 144405 (2020).

[2] Z. Tan *et al.*, *Physical Review B*, **102**, 054404, (2020).