

層状ルテニウム酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ の第一原理計算First-principles study of layered ruthenium oxyfluoride $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ ○倉内 裕史¹、神坂 英幸¹、近松 彰¹、長谷川 哲也^{1,2}

(1. 東大院理、2. KAST)

○Yuji Kurauchi¹, Hideyuki Kamisaka¹, Akira Chikamatsu¹,Tetsuya Hasegawa^{1,2} (1. Univ. of Tokyo, 2. KAST)

E-mail: y_kurauchi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【背景と目的】層状ペロブスカイト構造を持つルテニウム酸化物 A_2RuO_4 は、A サイトカチオン (Ca^{2+} , Sr^{2+})、温度、圧力、電場といったパラメータの変化により磁気相転移や金属絶縁体転移を起こす事が知られており、新規スイッチングデバイスへの応用が期待されている[1]。相転移に際して、電気伝導と磁性状態に直接寄与するルテニウムは価数が4価のまま変化せず、 RuO_6 八面体が大きな格子定数変化を伴って c 軸方向および ab 面内方向に歪む点特徴的である。ごく最近、層状ルテニウム酸化物の一つである Sr_2RuO_4 にフッ素を導入した新しい複合アニオン化合物 $\text{Sr}_2\text{Ru}^{4+}\text{O}_3\text{F}_2$ が報告された[2]。 LaAlO_3 (001)基板上に作製された $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ 薄膜は自発磁化を持たない絶縁体であったが、 A_2RuO_4 と同様、 $\text{Ru}^{4+}(\text{O/F})_6$ 八面体の歪みや格子定数の変化によって金属あるいは強磁性に相転移する可能性がある。そこで本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理バンド計算の手法を用い、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ の電子状態を結晶構造の変化と合わせて調べた。

【計算方法】 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ の推定構造は既知の物質で類似した組成である $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ の結晶構造 [3]を採用し、強磁性あるいは反強磁性状態を仮定した上構造最適化を行った。電子状態計算の汎関数には、 $\text{Ru } 4d$ 電子のクーロン反発を考慮した GGA+ U 法を用いた。

【結果と考察】反強磁性秩序と $U > 5 \text{ eV}$ という $4d$ 金属に対しては高い U パラメータを仮定した場合に、薄膜試料の格子定数($a = 3.86 \text{ \AA}$, $c = 16.75 \text{ \AA}$)を再現できた(Fig. 1(a))。同じ U で強磁性状態を計算すると、格子定数および Ru-F 結合長が大きく異なる構造へと最適化された(Fig. 1(b))。全エネルギーを比較すると後者の強磁性状態の方がユニットセルあたり 0.6 eV 安定であった。一方、面内格子定数を実験値 $3.86 \text{ \AA}$ に固定した制限付き最適化を行うと、エネルギーの大小関係は逆転し、反強磁性状態が 0.3 eV 安定となった。これらの結果は、実験で得られた $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ 薄膜が LaAlO_3 基板($a = 3.79 \text{ \AA}$)からの格子圧力によって実現された準安定相であり、磁性状態を面内格子定数で制御可能であることを示唆している。格子圧力のないバルク結晶やより格子定数の大きな基板を用いた薄膜合成で Fig. 1(b)の構造が実現できれば、強磁性状態が発現すると予想される。当日は U パラメータの妥当性、各磁性状態での詳細なバンド構造についても議論する。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 15H05424, 16H06441 の助成と JST-CREST の支援の下実施された。

【参考文献】[1] F. Nakamura *et al.*, Sci. Rep. **3**, 2536 (2013). [2] K. Kawahara *et al.* CrystEngComm **19**, 313 (2017). [3] P. Slater *et al.*, J. Mater. Chem. **12**, 291 (2002).

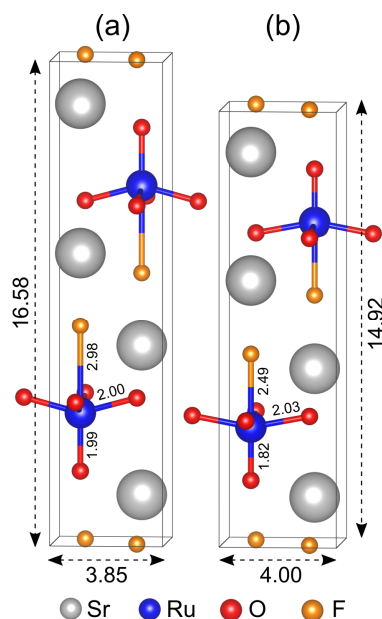


Fig. 1. Optimized crystal structures of $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ assuming (a) 3D antiferromagnetic and (b) ferromagnetic ordering ($U = 6 \text{ eV}$). The lattice constants and Ru-O/F bond lengths are shown in the figures.