

ペロブスカイト構造を有するコバルト系ヒドリド酸化物薄膜の作製

Synthesis of Co oxyhydride thin films with perovskite structure

東大院理¹, JST-CREST², KAST³ ○片山司¹, 近松彰^{1,2}, 神坂英幸^{1,2}, 廣瀬靖^{1,2,3}福村知昭^{1,2}, 長谷川哲也^{1,2,3}Univ. of Tokyo¹, JST-CREST², KAST³ ○T. Katayama¹, A. Chikamatsu^{1,2}, H. Kamisaka^{1,2},Y. Hirose^{1,2,3}, T. Fukumura^{1,2}, T. Hasegawa^{1,2,3}

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

【はじめに】近年、遷移金属酸化物へのヒドリド(H)置換による反強磁性相互作用の増大や電気伝導性発現などが報告され、遷移金属ヒドリド酸化物が注目を集めている[1,2]。遷移金属ヒドリド酸化物を合成する手法の1つにCaH₂を用いたトポタクティック合成がある。例えば、層状酸化物LaSrCoO₄にCaH₂を450°Cで反応させると、HがO²⁻に置換したLaSrCoO₃H_{0.7}が得られることが報告されている[1]。結晶構造は物性に大きく影響するため、層状でないペロブスカイト構造のコバルト系ヒドリド酸化物の作製も望まれるが、これまで合成の難しさから報告例は無かった。今回、格子マッチの良いSrTiO₃基板を用いることで、SrCoO_xH_y薄膜の作製に成功したので報告する。

【実験方法】パルスレーザー堆積法によりSrTiO₃(001)基板上に堆積させたSrCoO_{2.5}薄膜をCaH₂とともに真空封入し、水素化反応(250°C、24時間)を施した。得られた薄膜の結晶構造はX線回折(XRD)により確認した。組成分析には二次イオン質量分析法、X線光電子分光を用いた。反応後の薄膜の電子状態は密度汎関数法(DFT)で計算した。

【結果と考察】XRDよりブラウンミレライト構造を持つ前駆体SrCoO_{2.5}薄膜が得られたことを確認した(図1(a))。その前駆体SrCoO_{2.5}薄膜とCaH₂を反応させると、前駆体由来のXRDピークが消え、ペロブスカイト構造を持つSrCoO_xH_y薄膜が得られた(図1(b))。SrCoO_xH_y薄膜は面内(a, b)、面直(c)格子定数がa = 4.163, b = 3.697, c = 3.702 Åの斜方晶系であり、酸素欠損SrCoO_{2.5-x}(立方晶系)とは結晶構造が明らかに異なっている。このことは水素が結晶構造中に組み込まれていることを示唆している。また、単位格子の面内面積は15.4 Å²とSrTiO₃基板の面内面積(15.25 Å²)と近い値を有しており、基板からのエピタキシャル歪みにより安定化したと考えられる。組成分析から、SrCoO_xH_y薄膜中の酸素量は前駆体SrCoO_{2.5}より減少しており、水素量はy ~ 1.2であることが明らかになった。この水素濃度はこれまで報告された遷移金属ヒドリド酸化物の中で最も高い値である。また、水素の価数を考察するために、SrCoO₂H結晶モデル(図2)のDFT計算を行った。構造最適化すると、実験値との格子定数の差は0.5%以下に収まり、XRDパターンの強度比も実験値と近い値であった。この時DFT計算によると、水素は負の価数を有しており、SrCoO_xH_y薄膜中の水素も同様にHとして存在すると予測される。本講演ではSrCoO_xH_y薄膜の物性についても議論を行う予定である。

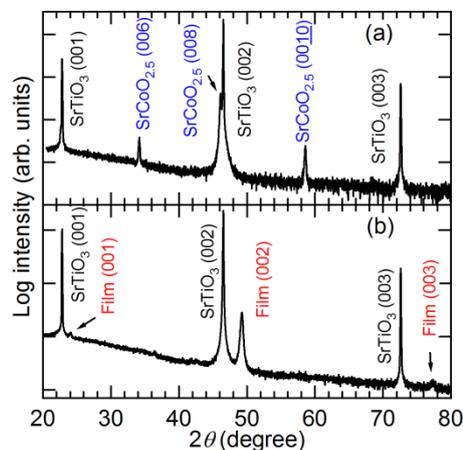


Fig.1. XRD patterns for (a) SrCoO_{2.5} precursor film, and (b) CaH₂-treated film.

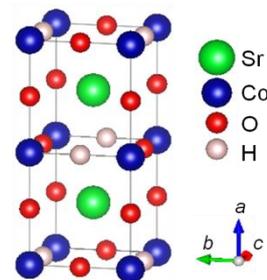


Fig.2. Crystal structure model of SrCoO₂H.

[1] M. A. Hayward *et al.*, Science **295**, 1882 (2002).

[2] Y. Kobayashi *et al.*, Nat. Mater. **11**, 507 (2012).