

水素ドーピングに伴う NdNiO_3 薄膜の構造変化

Structural variation of NdNiO_3 thin film by hydrogen doping

東大院理¹, JST-CREST², KAST³○小野塚智也¹, 近松彰^{1,2}, 片山司¹, 福村知昭^{1,2}, 長谷川哲也^{1,2,3}Univ. of Tokyo¹, JST-CREST², KAST³○T. Onozuka¹, A. Chikamatsu^{1,2}, T. Katayama¹, T. Fukumura^{1,2}, and T. Hasegawa^{1,2,3}E-mail: t-onoz@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】無限層構造 NdNiO_2 は高温超伝導体の母物質である SrCuO_2 と同じ構造であるのに加え、 Ni^{2+} が Cu^{2+} と同じ d^9 電子配置を持つため、新規超伝導体の候補と考えられている。ペロブスカイト型酸化物 NdNiO_3 を CaH_2 粉末を用いて還元することにより、粉末体の $\text{NdNiO}_{2+\delta}$ が得られる[1]。これまで我々は、 NdNiO_2 エピタキシャル薄膜の作製に成功し、その輸送特性が金属であることを報告した[2]。しかしながら、同時に膜中に水素がドーピングされていることも確認し、 NdNiO_2 とは結晶構造の異なる相の共存が示唆された。本研究では、透過電子顕微鏡による観察と局所的な化学組成分析の結果から、ペロブスカイト型 NdNiO_3 薄膜と CaH_2 との反応による蛍石構造ヒドリド酸化物の生成を見出したので報告する。

【実験手法】パルスレーザー堆積法を用い、 NdNiO_3 単結晶薄膜を SrTiO_3 (100)基板上に成長させた。この薄膜試料を前駆体とし、強力な還元剤かつヒドリド源となる CaH_2 と反応させた。反応は真空封管したパイレックス管中で行い、反応温度および時間を 200–400°C, 0–24 h の範囲内で変化させた。得られた薄膜の結晶構造を X 線回折(XRD)測定および高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)法で、化学組成をエネルギー分散型 X 線分光(EDS)と二次イオン質量分析(SIMS)によって測定した。

【結果と考察】 CaH_2 と 240°C で 12 時間反応させた薄膜試料において、XRD 2θ - θ パターンおよび逆格子マップから、基板上にエピタキシャル成長した無限層構造 NdNiO_2 が存在することを確認した。しかしながら、回折が極めてブロードであったことから、薄膜全体が NdNiO_2 には変化していないことが示唆された。

そこで、HAADF-STEM 法を用いて薄膜の原子配列を観察したところ、Fig. 1 に示したように無限層構造 NdNiO_2 は基板一薄膜界面から 5–10 単位格子のみ成長しており、薄膜中央に向かって従って無限層とは異なる構造が主成分となる様子が明らかになった。この構造は $a = 5.5 \text{ \AA}$ の立方晶で記述され、基板の [100]方向に対して[110]方向を揃えてエピタキシャル成長した蛍石構造であると考えられる。また、SIMS の結果から Fig. 2 のように薄膜中に水素が 10^{22} cm^{-3} のオーダーで存在していることが、STEM-EDS からは蛍石構造中で酸素およびニッケルの存在比が前駆体と比べて減少していることがそれぞれ明らかになった。従って、この蛍石構造結晶はヒドリド酸化物 NdHO に少量の Ni が固溶した化合物であると同定された。前駆体として NdNiO_3 粉末を用いた場合は水素ドーピングは観測されていないことから、試料の薄膜化によって水素ドーピングが促進された可能性がある。

【参考文献】[1] M. A. Hayward *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 8843 (1999). [2] 小野塚他、第60回応用物理学会春季学術講演会 28a-F2-6.

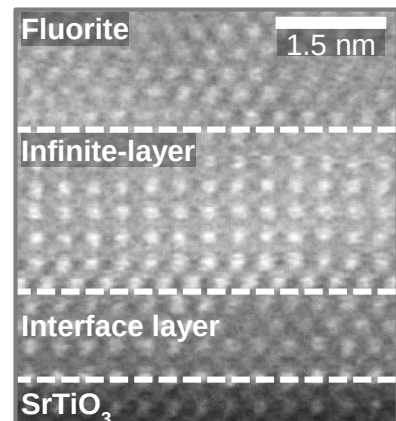


Fig. 1. HAADF-STEM image of the film after reaction with CaH_2 .

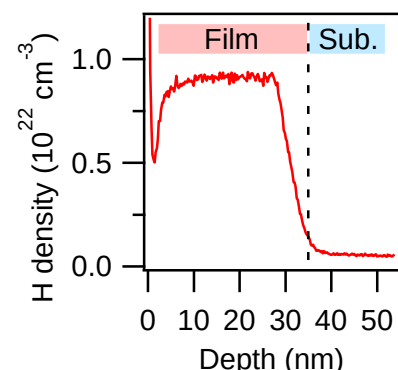


Fig. 2. Hydrogen depth profile after reaction with CaH_2 .