水素ドープ $SrFeO_2$ における、ドープサイトと金属伝導性の関係についての第一原理計算

First-principle calculation on the doping site and its relation to the metallic conductivity in H-doped $SrFeO_2$ system

○倉内 裕史 [1]、神坂 英幸 [1,2]、片山 司 [1]、近松 彰 [1,2]、長谷川 哲也 [1,2,3]
(1. 東大院理、2. JST-CREST、3. KAST)
○Yuji Kurauchi[1], Hideyuki Kamisaka[1,2], Tsukasa Katayama[1], Akira Chikamatsu[1,2], Tetsuya Hasegawa[1,2,3] (1.Tokyo Univ., 2.JST-CREST, 3.KAST)
E-mail: y_kurauchi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【背景と目的】近年、低温固相合成法が急速に発展し、酸化物への水素ドープが活発に試みられている。その背景には、水素 1*s* 軌道が金属元素を架橋することに伴う、新奇物性発現の期待がある。合成においては、反応性や結晶品質の向上が見込まれる薄膜が有用である。しかしその反面、薄膜は構造解析手法に乏しく、構造と物性の関係を議論しにくい。水素ドープ $SrFeO_2$ は、薄膜合成でのみ得られている化合物であり、ドープによって絶縁体から金属への転移が確認されているが、水素の位置やキャリア電子の放出機構は未解明である[1]。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、水素ドープ $SrFeO_2$ の構造の特定と電子キャリア生成機構の説明を試みた。

【計算方法】水素ドープ $SrFeO_2$ (水素濃度の実測値 0.24 atom / u.c.)を、2×2×2 セルに水素原子を 2 つドープしたもので表現した。水素のドープ形態(格子間および酸素サイト)とセル中での配列の組み合わせに対し、反応によるギブスエネルギー変化 ΔG を求め、主構造を推定した。汎関数には、HSE 型ハイブリッド汎関数を用いた。

【結果と考察】自由エネルギー変化が最も発熱的であった上位 2 つの構造(図 1)より、$SrFeO_2$ 中の水素ドープは酸素のヒドリド置換が主と推測される。対応する電子状態密度(DOS)からは、最安定構造が半導体(図 2a)、第二の安定構造が水素あたり 1 電子を放出する金属 (図 2b)と予想される。実験では、電子キャリア密度は水素あたり 10^{-3} 程度と少ない。これは、主成分である最安定構造がキャリア電子を放出しないという今回の計算結果と矛盾しない。当日は、ヒドリドの配置と DOS、電子捕捉準位の関係についても報告する。

＜参考文献＞ [1] T. Katayama *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 135304 (2014).

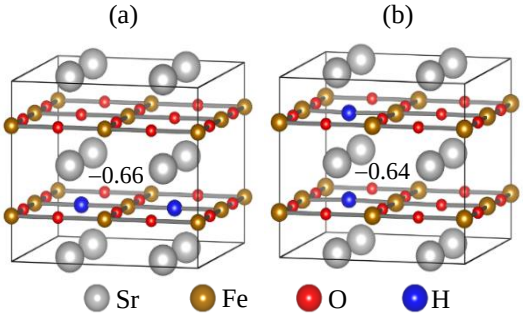

図 1. 自由エネルギー変化が最も発熱的である水素ドープ $SrFeO_2$ の構造 2 種 (a) ΔG = −166.4 kJ/mol. (b) ΔG = −158.2 kJ/mol. 図中の数値は Bader 電荷解析による水素の価数

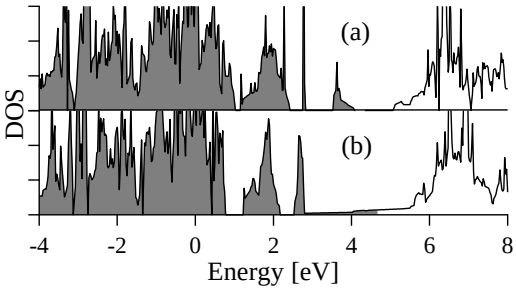

図 2. 図 1 の構造に対応する電子状態密度

© 2015年 応用物理学会