

ニッケル酸フッ化物 $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$ の第一原理計算First-principles study of nickel oxyfluoride $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$ ○倉内 裕史¹、近松 彰¹、長谷川 哲也¹ (1. 東大院理)○Yuji Kurauchi¹, Akira Chikamatsu¹, Tetsuya Hasegawa¹ (1. Univ. of Tokyo)

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

【背景と目的】ペロブスカイト型ニッケル酸化物 NdNiO_3 は、キャリアドーピングにより大きな抵抗変化を伴う金属絶縁体転移を起こし、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]。最近、 NdNiO_3 の酸素サイトをフッ素で置換した新しい複合アニオン化合物 $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$ が報告された[2]。フッ素置換による電子ドーピング ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^- + e^-$) に加え、Ni に隣接するアニオンを別元素に交換することによって由来する特異な電子状態変化に興味を持たれる。しかし合成例は薄膜試料に限られており、解析手法の制約から酸素とフッ素の配置を含めた詳細な構造は未だ分かっていない。そこで本研究では、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理バンド計算の手法を用い、まず $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$ の結晶構造を推定した上で、その電子状態を調べた。

【計算方法】直方晶 NdNiO_3 のユニットセル ($\text{Nd}_4\text{Ni}_4\text{O}_{12}$) の酸素の一部をフッ素に置換することで $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$ のモデルセルを構築した。実験におけるドーピング量 x がおよそ $0.5 < x < 1.0$ であることから、本研究では $x=0.5, 1.0$ を選択し、それぞれにおいて最もエネルギーが低くなる酸素-フッ素配置を特定した。続いて、得られた構造に対しバンド計算を行いフッ素ドーピング後の電子状態を調べた。DFT 計算には Ni 3d 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】構造探索の結果、2通りのドーピング双方において、フッ素が NiO_6 八面体の equatorial 位酸素を置換した構造(Fig. 1)がエネルギー的に有利であることが分かった。これら安定構造に対して部分状態密度(PDOS)を計算したところ、ニッケルの PDOS とそれに配位した酸素の PDOS は強く混成しているが、同じく隣接したフッ素との間の混成は顕著に弱かった(Fig. 2)。特に $x=1$ の系においては (Fig. 2(b))、価電子帯上部にフッ素の準位はほとんど存在しておらず、フェルミ準位付近の電子構造にフッ素はほとんど寄与していない。こうした Ni-F 間の希薄な状態混成は、両者の結合状態が共有性ではなくイオン性であることを示しており、酸素とは対照的に、フッ素は Ni への電子供与($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^- + e^-$)を除けば結晶骨格の支えとしての役割しか担っていないことを示唆している。この計算結果は、実験で報告されている容易なフッ素脱離とも矛盾しない。当日は、フッ素置換サイト選択性の物理的な起源や、Ni-F 間の希薄な混成の詳細な理由についても議論する。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 15H05424, 16H06441 の助成のもと実施された。

【参考文献】[1] J. Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **107**, 031905 (2015). [2] T. Onozuka *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 10882 (2017).

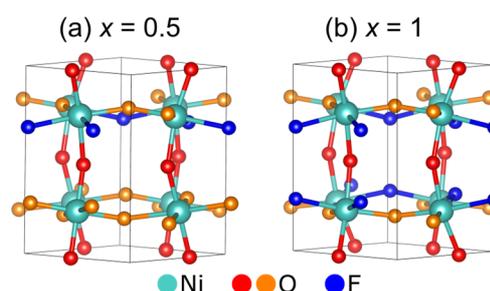


Fig. 1. Most stable crystal structures of $\text{NdNiO}_{3-x}\text{F}_x$ with (a) $x = 0.5$ and (b) $x = 1$. The oxygen atoms are distinguished with respect to their positions: apical (red) or equatorial (orange). Nd atoms on A site are omitted for clarity.

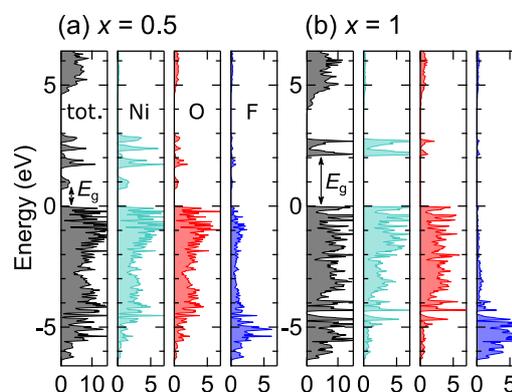


Fig. 2. Total and partial density of states for the structures shown in Fig. 1. E_g denotes band gaps.