

1P057

第一原理計算による水素ドーピング SrFeO₂ の金属伝導性の起源の解明

(東大院理¹, JST-CREST², KAST³)

○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}

First-principle calculation on the origin of the metallic conductivity of H-doped SrFeO₂

(School of Science Tokyo Univ.¹, JST-CREST², KAST³)

○Yuji Kurauchi¹, Hideyuki Kamisaka^{1,2}, Tsukasa Katayama¹, Akira Chikamatsu^{1,2},
Tetsuya Hasegawa^{1,2,3}

【序】 近年、固体の低温還元反応が発展しつつあり、新奇物質開発の強力な手法となっている。特に、金属酸化物中に多量の水素を導入し、酸水素化物を得る試みが注目されている。

最近片山らは CaH₂ を用いた低温還元反応により、SrFeO₂ 薄膜中に濃度 0.24 atom / unit cell の水素を導入することに成功した[1]。

SrFeO₂ は Fe 酸化物で無限層構造(図 1)が報告された初めての化合物であり[2]、超伝導母物質の SrCuO₂ との類推からも特異な電気伝導性の発現が期待されている。水素化により SrFeO₂ は絶縁体から金属へと転移するが、SrFeO₂ 結晶中の水素原子の位置や化学的状態を実験的に決定するのは困難であり、金属絶縁体転移を引き起こすメカニズムの詳細は不明となっている。実験データから推測されるキャリア電子濃度は水素濃度の 1/1000 程度であり[1]、ごく一部の水素しか電子放出に寄与していない。本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行い、電子放出に寄与しない大部分の水素の化学的・物理的状態と、ごく微量存在する電子放出中心の特定を目標とした。

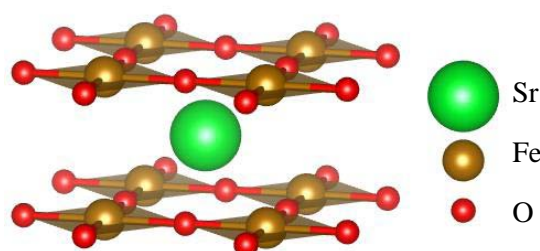


図 1 SrFeO₂ の結晶構造

【計算】 水素化で生じ得る欠陥として、(1) 格子間水素: H_i、(2) O サイト水素: H_o、(3) 酸素空孔: V_o を想定した。まずこれら欠陥の単独での振る舞いを調べるため、SrFeO₂ 単位セルから 2√2×2√2×4 セルを構築し、これに欠陥を一つ導入したモデル(欠陥モデル)で計算を行った。さらに、実験での水素濃度に対応するモデル(実濃度モデル)として、2×2×2 セルに H_i 或いは H_o を二つ導入したセルについても計算を行った。

計算ではソフトウェアパッケージ VASP (Vienna *ab initio* simulation package) を用い、最適構造、電子の状態密度を求めた。汎関数には GGA-PBE を利用した。SrFeO₂ では Fe の d 電子間に強いクーロン相互作用が働くため、オンサイトクーロン相互作用 U (= 4.5 eV) を付加した GGA+U 法を採用した。加えて、水素の電荷を Bader 電荷解析によって見積もった。

【結果と考察】 欠陥モデルの状態密度を計算したところ(図 2)、3 種類全ての欠陥で伝導体に電子が供給されるという結果を得た。格子間水素(H_i)は O-H 結合を形成した位置で最安定

であった。電荷解析は H_i がプロトン、 H_o がヒドリドである事を示唆した(表 1)。

実濃度モデルにおいては、水素原子は FeO_2 層の歪みを最小限抑えた配置(図 3a)で最安定となった。この安定構造では、 H_i は O-H 結合を形成せず FeO_2 層間に位置していた。状態密度(図 3b)より、実濃度においても H_o は伝導体に電子を注入する働きをする一方、安定配置の H_i は欠陥モデルと異なり伝導帯に電子を供給しないことが分かった。電荷解析は、実濃度モデルで層間に位置する H_i が、 H_o と同じくヒドリドである事を示唆した。

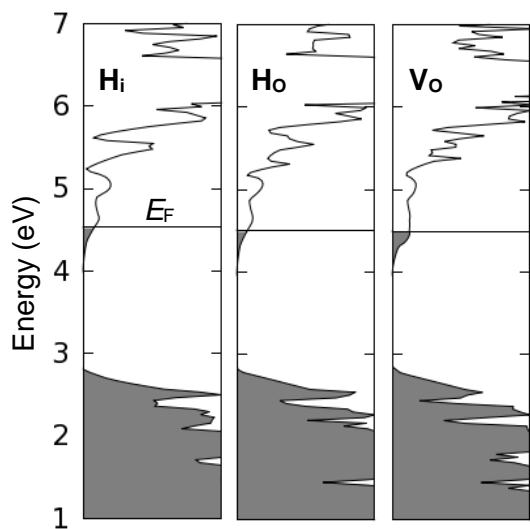


図 2 欠陥モデルの電子状態密度

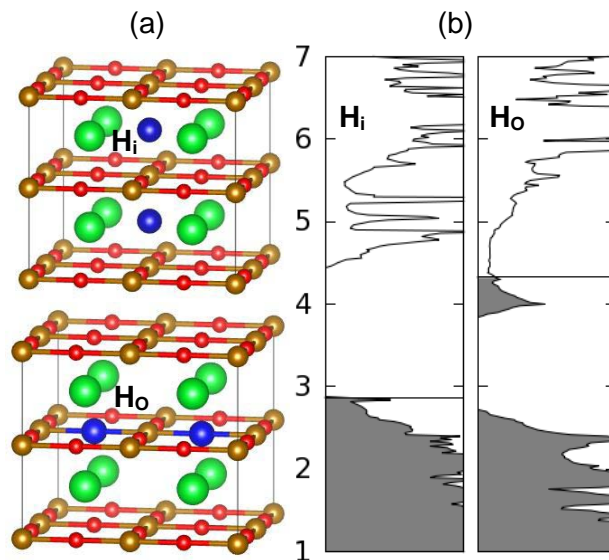


図 3 実濃度モデルにおける
(a) 最安定構造 (b) 電子状態密度

水素化 $SrFeO_2$ におけるこれら H_i , H_o , V_o の寄与を表 1 にまとめた。 H_o , V_o はいずれのモデルにおいても伝導帯に電子を放出しており、電子放出中心になりうると推測される。他方、大部分の H_i は、図 3(a) に示した安定配置を形成して電子放出に寄与せず、単独で存在する場合のみ電子放出中心になり得ると推測される。よって現実の水素化 $SrFeO_2$ に含まれる多くの不活性水素は、安定配置を取った格子間水素と見なすのが妥当であると結論できる。

当日の発表では、 $SrFeO_2$ と CaH_2 との反応を化学熱力学的に解析し、上記計算結果に更なる傍証を与える。

表 1 各モデルにおける H_i , H_o , V_o の寄与

	モデル	価数	電子状態密度への寄与
格子間水素 H_i	欠陥	+1.00	伝導体に電子注入
	実濃度	-0.48	不純物準位の形成・電子注入いずれも無し
O サイト水素 H_o	欠陥	-0.63	伝導体に電子注入
	実濃度	-0.59	同上
酸素空孔 V_o	欠陥	-	同上

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

[2] Y. Tsujimoto *et al.*, Nature, **450**, 1062 (2007).