層状 *p* 型半導体 $LiRhO_2$ の薄膜成長と電気伝導性制御

Thin-film growth and conductivity control of layered *p*-type semiconductor $LiRhO_2$

東工大物質理工学院 [1]，元素戦略 [2]　○(DC)相馬 拓人 [1]，吉松 公平 [1]，大友 明 [1,2]

Tokyo Tech.[1], MCES[2], ○Takuto Soma[1], Kohei Yoshimatsu[1], Akira Ohtomo[1,2]

E-mail: soma.t.ab@m.titech.ac.jp

【はじめに】 9 族元素である Rh は種々の化合物中で+3 価をとり，その電子配置は $4d^6$ である．八面体結晶場中では低スピン状態をとり t_{2g} 軌道は完全に閉殻となる．そのため，Rh_2O_3 に代表されるこのような物質は絶縁体である．一方で，ホールドープにより *p* 型半導体となることが知られている [1]．我々は，二次元面のホール伝導が伝導度向上に有効であることを考慮し，層状岩塩型構造から導かれる三方晶系 ($R\bar{3}m$) $LiRhO_2$ に着目した．$LiRhO_2$ は古くから知られているにも関わらず，電子物性が殆ど研究されていない．そこで本研究では，高品質な薄膜の合成と電気伝導性の評価に取り組んだ．

【実験】 Li_2CO_3 と金属 Rh を原料とした焼結体ターゲットを用い，パルスレーザ堆積法により $MgAl_2O_4$ (111)基板上に $LiRhO_2$ 薄膜を成長した．電気伝導性は四端子法により評価した．

【結果と考察】 成長した薄膜の対称反射 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す．(001)配向した $LiRhO_2$ 薄膜が得られ，二次元 RhO_2 層が面内に平行となっていることがわかった．また，各回折ピークの付近に明瞭な Laue 振動が観測され，ロッキングカーブ半値幅が 0.09° とシャープなことから高い結晶性を有していることがわかった．$LiRhO_2$ 薄膜の抵抗率の温度依存性 (Fig. 2) は，電子配置から予想される通り絶縁体的であった．この薄膜を I_2 / CH_3CN 溶液に浸し Li^+イオンの脱離を伴う酸化処理を行ったところ，極低温まで高い電気伝導性を示した．この結果は，Li^+イオンの脱離によって閉殻であった t_{2g} 軌道にホールがドーピングされたことを示唆している．また，縮退状態までホールドープが可能なことは，$LiRhO_2$ の層状構造に由来する特異性を示唆している．電荷貯蔵層としての Li^+イオンと RhO_2 伝導層の役割に着目すると，更なる電気伝導性制御の可能性が期待される．

[1] H. Mizoguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80,** 1207 (2002).

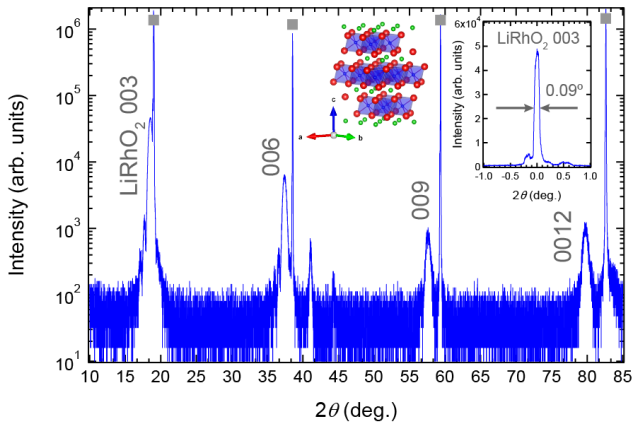

Fig. 1 Out-of-plane XRD pattern of the $LiRhO_2$ film grown on the $MgAl_2O_4$ (111) substrate. Insets show schematics of the layered rock-salt structure (left) and the 003 ω–scan profile (right).

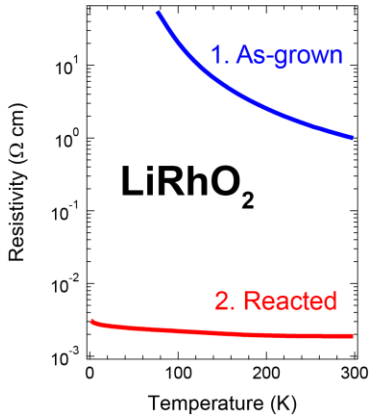

Fig. 2 Temperature dependence of resistivity for as-grown and reacted $LiRhO_2$ films.