

複合アニオン層状化合物 $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ ($\delta = 0-0.02$) 多結晶の 絶縁体-縮退半導体-絶縁体転移

Insulating-Degenerated-Insulating transition observed in electrical properties of mixed anion layered compounds, $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ ($\delta = 0-0.02$)

慶大物情¹, 島根大学総合理工², 慶大スピセンター³,

東伸彦¹, 坂上良介¹, 白井秀知², ○神原陽一^{1,3}

Dep. APPI, Keio Univ.¹, Shimane Univ.², CSRN, Keio Univ.³,

Nobuhiko Azuma¹, Ryosuke Sakagami¹, Hidetomo Usui², and ○Yoichi Kamihara^{1,3}

E-mail: kamihara_yoichi@keio.jp

2000年より20年間、複合アニオン層状化合物 (Mixed anion layered compounds, MALC) は様々な電気電子材料への応用が期待されている.[1, 2] MALCの1つである LaCuChO ($Ch = \text{S}, \text{Se}$) はキャリア伝導層の逆 PbO 型 CuCh 層とキャリアブロック層の PbO 型 LaO 層が互いに積層した正方晶をとり、その空間群は $P4/nmm$ (No.129) である。Hiramatsu らは、非ドーブのエピタキシャル薄膜 LaCuSeO にて、縮退伝導とみなせる高いキャリア濃度と低い電気抵抗率 (ρ)=数 Ωcm が生じる機構として、Cu 欠陥に起因するキャリア生成を密度汎関数理論を用いて提案した.[3] 2014年に Goto らは多結晶 LaCuSO に 1 at.% の Cu 欠陥を導入した $\text{LaCu}_{0.99}\text{SO}$ において室温で $\rho = 0.26 \Omega\text{cm}$ の温度上昇に対して ρ の増加する電氣的性質を報告する.[4] この ρ は、非ドーブの LaCuSO に比べ 100 万分の 1 の小さい値である。一方、多結晶 LaCuSeO は非ドーブの状態で光学バンドギャップ 2.7 eV、活性化エネルギー $E_a = 0.63 \text{ eV}$ の半導体であるが、非ドーブの多結晶 LaCuSeO に対して多結晶 LaCuSO とエピタキシャル薄膜 LaCuSeO で報告された Cu 欠陥由来の低い ρ は報告されていない.[5] すなわち、 LaCuChO における Cu 欠陥による導電性の発現機構は LaCuChO の Ch サイトの化学種に依存し、さらに厚さ 100 nm 程度のエピタキシャル薄膜とバルク多結晶で異なると考えられる。多結晶 LaCuChO の縮退伝導を実現する化学組成を明らかにするため、多結晶 $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ を $\delta = 0-0.02$ の範囲で作製し、その電氣的性質を報告する。 $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ の高温電気抵抗率と近赤外可視光紫外光 (UV-Visible/NIR) における反射率測定の結果を基に $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ の導電性と光学バンドギャップ内構造 (in-gap states) を明らかにする.[6]

$\delta = 0$ は室温で $\rho = 0.1 \text{ M}\Omega\text{cm}$ の絶縁体であった。 $\delta = 0.01$ において、室温で $\rho = 68 \text{ m}\Omega\text{cm}$ を示し、 ρ は温度増加に対して増加する。本稿ではこの特徴を縮退半導体とする。仕込みが $\delta = 0.02$ の単相試料は、絶縁体であった。 $\delta = 0.02$ において絶縁体となる主因は、Cu 欠陥の仕込みに伴って生じる Ch サイトの欠陥による電荷の補償と考察される。

[1] K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 77, 2701 (2000).

[2] N. Zhang, X. Liu, D. B. K. Lim, and H. Gong, ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 6090 (2020).

[3] H. Hiramatsu, T. Kamiya, T. Tohei, E. Ikenaga, T. Mizoguchi, Y. Ikuhara, K. Kobayashi, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 132, 15060 (2010).

[4] Y. Goto, M. Tanaki, Y. Okusa, T. Shibuya, K. Yasuoka, M. Matoba, and Y. Kamihara, Appl. Phys. Lett. 105, 022104 (2014).

[5] 加藤達輝, 神原陽一, 木方邦宏, 李哲虎, 材料の科学と工学 55, 67 (2018).

[6] 東伸彦, 澤田拓希, 伊藤大平, 坂上良介, 的場正憲, 白井秀知, 神原陽一, 材料の科学と工学 (2020), accepted for publication