

研究論文

複合アニオン層状化合物 $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ ($\delta \sim 0.01$) 多結晶縮退半導体の 光学バンドギャップ内構造

東 伸彦*, 澤田拓希*, 伊藤大平*, 坂上良介*, 的場正憲*, 臼井秀知**, 神原陽一*

In-gap-states of a Mixed Anion Layered Compound, Polycrystalline $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ ($\delta \sim 0.01$) as a Degenerate Semiconductor

by

Nobuhiko AZUMA*, Hiroki SAWADA*, Hirotaka ITO*, Ryosuke SAKAGAMI*,
Masanori MATOBA*, Hidetomo USUI**, and Yoichi KAMIHARA*

(Received Sep. 21, 2020; Accepted Nov. 21, 2020)

Abstract

Semiconducting mixed anion layered compounds (MALC) $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ are synthesized via solid state reaction. We synthesized several nominal $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ ($\delta = 0$, $\delta \sim 0.01$, and $\delta \sim 0.02$). A degenerated semiconducting bulk $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$ appears at $\delta \sim 0.01$. *p*-type carriers are doped due to Cu deficient $\text{Cu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ layers in $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$. In-gap states, which dominate electrical conduction, are observed at energy ~ 0.5 eV higher than that of the valence band in an energy band diagram for $\delta \sim 0.01$.

Keywords: Mixed anion layered compounds, $\text{LaCu}_{1-\delta}\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}$, Optical band gap, Electronic band structure, DFT

1. 緒言

2000 年頃より, 複合アニオン層状化合物は様々な電気電子材料への応用が期待されている. 複合アニオン層状化合物(Mixed Anion Layered Compounds: MALC) の一つである 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. 単位胞中の分子数(Z)は 2 である¹⁾. この MALC は, *p* 型の極性を

示す透明半導体の母相として着目されている^{2,4)}. Hiramatsu らは, 非ドーブの LaCuSeO エピタキシャル薄膜試料にて不定比性により生じた導電性に起因する数 Ωcm の低い室温抵抗率を報告し, 絶縁体である LaCuChO に縮退伝導と呼べる程度の高いキャリア濃度が生じる原因として Cu 欠陥に起因するキャリア生成機構を密度汎関数理論を用いて提案した⁵⁾. 実際に 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 LaCuSO よりも 100 万分の 1 の低い電気抵抗率を報告する⁶⁾. 一方 S を Se に完全置換した多結晶 LaCuSeO は, 非ドーブの状態で光学バンドギャップ 2.7 eV, 室温以上でのキャリアの活性化エネルギー(E_a)が 0.63 eV の半導体である^{7,8)}. 非ドーブの多結晶 LaCuSeO は室温で 10 $\text{k}\Omega\text{cm}$ 程度の高い抵抗率を示し⁷⁾, 薄膜で観察されるような低い抵抗率の報告は存在しない. 加藤は LaCuSeO に対して Cu 欠陥の導入によるキャリアドーブを試みたが, 得られた複数の試料の電気抵抗率はいずれも室温で 100 Ωcm を超える, 縮退伝導でなく絶縁性の高い値を

令和 2 年 9 月 21 日受付

* 慶應義塾大学理工学部物理情報工学科: 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1 TEL 045-563-1151 FAX 045-566-1587
Department of Applied Physics and Physico-Informatics,
Faculty of Science and Technology, Keio University : 3-14-1
Hiyoshi, Yokohama, Kanagawa 223-8552, Japan.
ubon.mza@keio.jp

** 島根大学総合理工学部物理・マテリアル工学科: 島根県松江市西川津町 1060
Department of Physics and Materials Science, Shimane
University

†: 連絡先/Corresponding author