

層状オキシプニクタイト(LaO)ZnAs のキャリアドープ効果 Carrier-doping effect of layered oxypnictide (LaO)ZnAs

関亮輔¹, 岡田篤¹, 曾根希萌², 渡辺忠孝³, 高野良紀³, 高瀬浩一³, 出村郷志³
R Seki¹, A Okada¹, K.Sone², T.Watanabe³, Y.Takano³, K.Takase³, S. Demura³

Abstract: We have investigated carrier doping effects of (LaO)ZnAs on the physical properties. Magnetization and electrical resistivity will be reported.

1. はじめに

層状オキシプニクタイト(LaO)ZnAs は, **Figure 1** に示すように, 酸化物層の LaO 層とプニクタイト層の ZnAs 層が結晶の *c* 軸方向に交互積層した層状物質で, 価電子帯は主にヒ素の 4*p* 軌道と亜鉛のわずかな 3*d* 軌道の混成で構成されたバンド絶縁体である. ランタンの 5*d* 電子の状態密度は, 価電子帯トップからはるか離れたエネルギーに位置しており, これらのエネルギー構造から, この物質は自然超格子とみなすことができる. そこで, 本研究では, 酸化物層である LaO 層からプニクタイト層にキャリアを導入し, 物性変化を調べることを目的とする. この物質の各原子の価数を単純に考えてみると, ランタンは+3 価, 酸素は-2 価, 亜鉛は+2 価, ヒ素は-3 価である. ランタンと酸素を同じ量ずつ抜くとホールが 1 個供給されることになり, LaO 層にできたホールに ZnAs 層の電子が落ち込んで再結合することで, 結果的にホールは, ZnAs 層へと移ると期待される. このとき, ホールがヒ素の 4*p* バンドに入ると非占有状態ができて, 電気伝導を担うことになる. また, ヒ素と亜鉛の電気陰性度を比較すると, ヒ素の方が大きな電気陰性度をもつため, ヒ素の 4*p* バンドにホールが注入されることは許されず, ヒ素は, 隣の亜鉛 3*d* 軌道から 1 個の電子を引き抜く事も考えられる. この場合, 3*d* 軌道に非占有状態が生じるので, 磁気モーメントが生じることになる. 以上のように, LaO 層からのホール注入では, 2 通りのシナリオが考えられる. 次に, LaO 層の酸素を 1 つ欠損させると, ランタンの持つ電子が酸素に奪われることがなくなるので, 電子 2 個の注入効果が期待される. もし, この物質が *n* 型半導体であれば, 導入された電子は, 伝導を担うことになり, 電気抵抗が減少すると期待される. 一方, *p* 型半導体の場合は, ZnAs 層に元々あったホールが電子に補償され, 電気抵抗は増大すると考えられる.

以上のような予測の検証のために, 本研究では, ホールドープ系として(LaO)_{1-x}ZnAs を, 電子ドープ系と

して(LaO_{1-x})ZnAs を作成し, これらの電気抵抗や磁化について調査した.

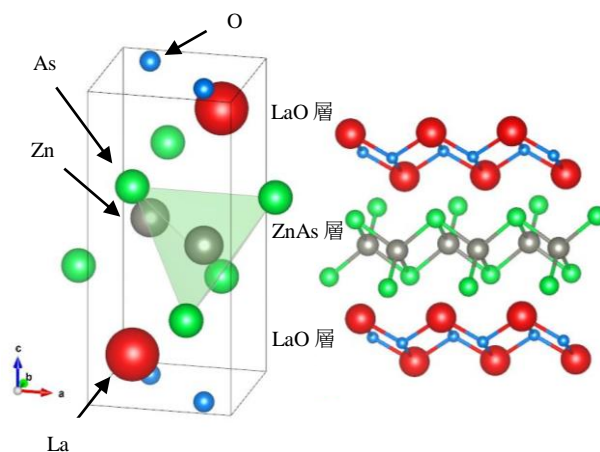


Figure 1. Crystal structure of (LaO)ZnAs

2. 実験方法

・試料の作製について

純度 99.9 % の La, La₂O₃ 及び 99.99 % の Zn, 99.999 % の As を原材料とし, La, La₂O₃ をアルゴンガスで満たしたグローブボックス装置内, Zn, As を大気中で, 誤差±0.00005 g の範囲内で計量した. 以上 4 つの原材料を, それぞれグローブボックス装置内で 30 分間の混合を行い, 圧粉機を用い 6 t の圧力で 15 分間の圧粉を行い短冊状に成形する.

・試料の焼成について

短冊状に成形した試料をタンタル管に入れ, タンタル管を石英管に入れる. そして真空封入を行う. 真空にした石英管ごと電気炉で 9 時間半で 950 °C に温度を上げ, その後 950 °C を 48 時間保ち焼結を行う.

・試料の測定について

試料の構造評価には CuKα 線による粉末 X 線回折法を用いる. また物性を評価するために MPMS 磁化率測定を行う.

3. 実験結果

各試料の粉末 X 線回折測定結果とシュミレーションを **Figure 2** と **Figure 3** に示す.

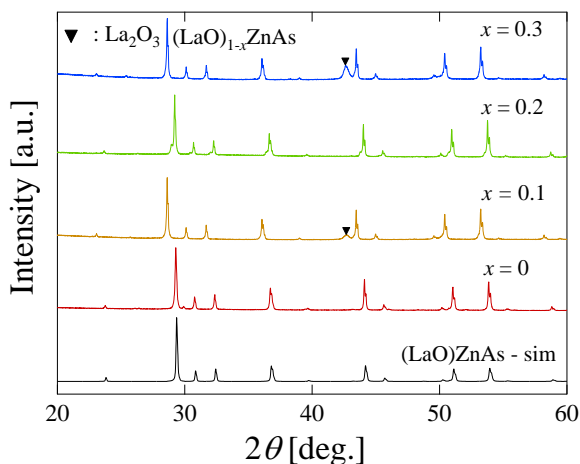


Figure 2. Powder XRD patterns of $(\text{LaO})_{1-x}\text{ZnAs}$ and simulation

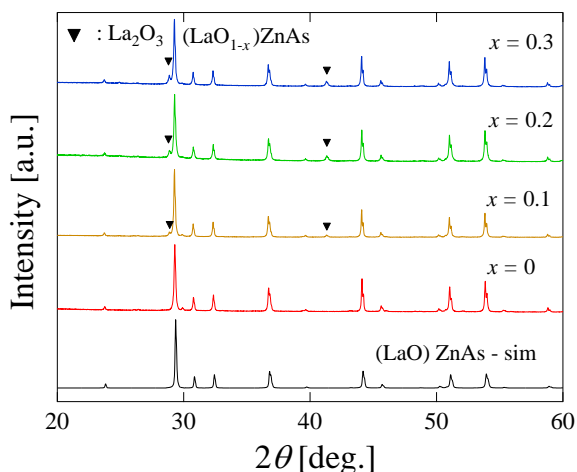


Figure 3. Powder XRD patterns of $(\text{LaO}_{1-x})\text{ZnAs}$ and simulation

ホールドープ、電子ドープ試料の X 線回折プロファイルにはわずかながら La_2O_3 の不純物が見られるが、概ね単相な試料が得られたと思われる。また、Figure 2 の $x = 0.1$ と 0.3 の結果が低角度側にシフトしているのは原点がずれているためであると考えられる。

Figure 4 にホールドープ試料 $x = 0.3$ の室温での磁化の磁場依存性を示す。原点近傍にはヒステリシスが観測され、強磁性的振る舞いが見られる。高磁場側での傾きが非磁性物質であるにもかかわらず正になっているのは測定装置のセッティングによるものと考えられる。

Figure 5 に電子ドープ試料の磁化カーブを示す。基本的にこの試料の磁化は小さいため、装置のセッティングで磁化の符号が反転することがある。 $x = 0.1$ と 0.2 の試料の傾きが正になっているのは、このためだと思われる。磁化測定で特徴的なことは、ホールドープ試料ではヒステリシスが観測され、一方、電子

ドープ試料では非単調な振る舞いが見られることである。ドープされたキャリアがどちらの場合も磁氣的振る舞いに寄与していると考えられる。

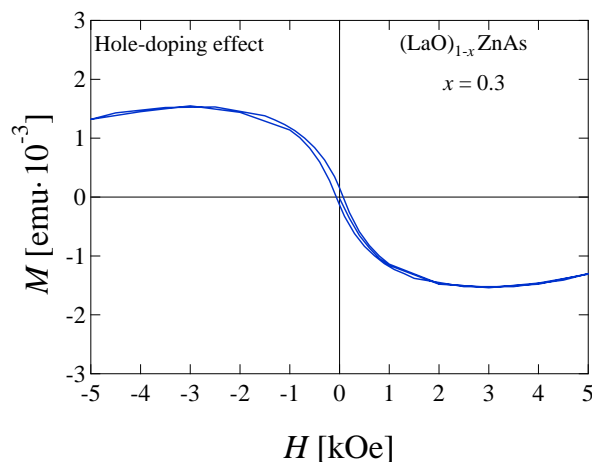


Figure 4. Magnetization of $(\text{LaO})_{1-x}\text{ZnAs}$

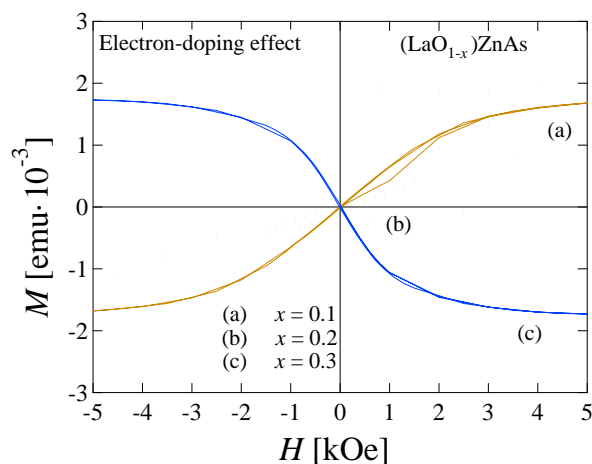


Figure 5. Magnetization of $(\text{LaO}_{1-x})\text{ZnAs}$

4. まとめ

試料の作製は、粉末 X 線回折法から純良な試料ができたといえる。磁化の MPMS によるデータについては、磁気モーメントが無い場合、核の反磁性が出ると思われる。センタリングの精度によって出てくるデータが変わってしまうことが分かり、引き続きデータを取り考察していく。