

β -BaZn₂As₂ の超ナローギャップの化学結合的起源

東工大元素センター¹、応セラ研²、NIMS³

神谷利夫^{1,2}、Zewn Xiao²、上田茂典³、細野秀雄^{1,2}

tkamiya@mssl.titech.ac.jp

一般式 LnT_MXO や AeT_MX_2 (Ln = ランタニド、 T_M = 遷移金属、 X = 酸素以外の陰イオン) であらわされる化合物は、 T_MX 層がキャリア伝導を担う層状結晶であり、鉄系超伝導体 LaFeAsO、BaFe₂As₂ や、ワイドギャップ半導体 LaCuSeO など、多彩な光・電子機能を示す (結晶構造は図 1(a,b) を参考)。LaCuSeO では、正孔の伝導路を局在性の強い O だけでなく、より波動関数の広がった Se にも担わせることで、ワイドギャップ半導体では大きな正孔移動度 ($\sim 8 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) を示す。LaZnAsO は Se の役割を As に持たせることで新しいワイドギャップ p 型半導体を狙ったものであるが、As 4p 軌道が浅いことから、バンドギャップが 1.5 eV と狭い [1]。この化合物にはエネルギーギャップの大きな LaO 層が含まれることから、LaO 層を Ba 層で置換した β -BaZn₂As₂ ではより優れた p 型伝導性が期待される。ところが、LaZnAsO も β -BaZn₂As₂ も、バンドギャップを決定している構造が ZnAs 層であるにもかかわらず、 β -BaZn₂As₂ のバンドギャップは 0.23 eV と、LaZnAsO よりも一桁近く小さかった [2]。

この原因を調べるため、HSE 汎関数を用いた混合汎関数計算により電子構造を、SPRING-8 BL15XU において 6.0 keV 励起の硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を行った。その結果、図 1(c) の HAXPES スペクトルに見られるように、LaZnAsO では価電子帯上端が直線的に切れているのに対し、 β -BaZn₂As₂ では変極点をもつならかな価電子帯上端構造を示した。HSE 計算による状態密度 (DOS) (図 1(d)) でも、LaZnAsO と β -BaZn₂As₂ では価電子帯上端構造が大きく異なることを支持した。バンド構造、化学結合解析、層間距離を変えた仮想計算の結果、 β -BaZn₂As₂ では、図 1(a) に見られるように、Ba 層を介して As-As 4p_z の直接結合が存在し、この反結合軌道が図(c,d)にみられる浅い価電子帯構造の原因、つまり、 β -BaZn₂As₂ の狭バンドギャップの原因であることがわかった。さらに、対称性から Ba 5d_{x²-y²} 軌道が非結合となってエネルギー準位が深くなることも、狭ギャップに寄与することが明らかになった。

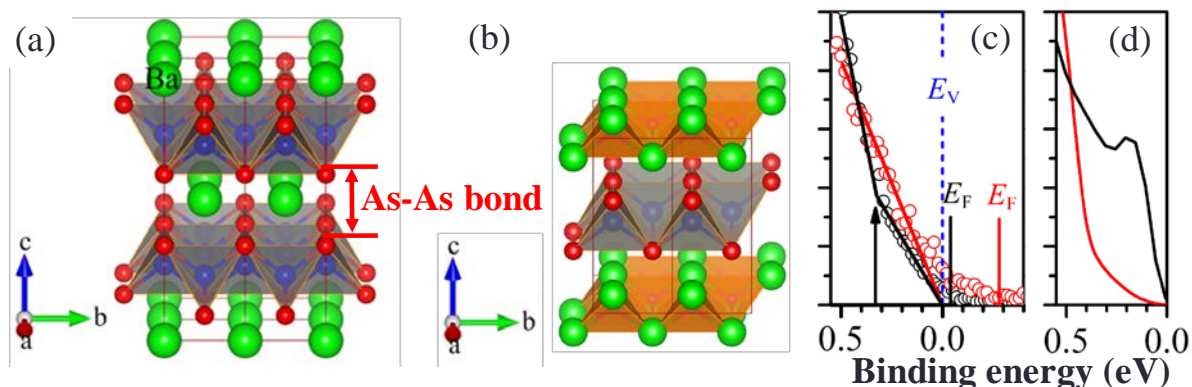


図 1 (a) β -BaZn₂As₂ と (b) LaZnAsO の結晶構造。(b,c) (黒線) β -BaZn₂As₂ と (赤線) LaZnAsO の (c) HAXPES 価電子帯スペクトルと (d) 混合汎関数法で計算した状態密度。

[1] K. Kayamura et al., Thin Solid Films **516**, 5800 (2008).

[2] Z. Xiao et al., J. Am. Chem. Soc. **136**, 14959 (2014).