

三元系スズ酸化物 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の荷電子帯上端近傍の局在状態の消失
 Disappearance of Localized States near the Valence Band Maximum of Ternary Tin Oxide with
 Pyrochlore Structure, $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

相浦義弘^{1,*}, 小澤健一², 阪東恭子³, 間瀬一彦^{4,5}

¹産業技術総合研究所(AIST) 電子光技術研究部門, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

²東京工業大学 理学院, 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

³産業技術総合研究所(AIST) ナノ材料研究部門, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

⁴高エネルギー加速器研究機構(KEK) 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

⁵総研大(総合研究大学院大学), 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yoshihiro Aiura,^{1,*} Kenichi Ozawa,² Kyoko Bando,³ and Kazuhiko Mase^{4,5}

¹Electronics and Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

²Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan

³Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

⁴Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁵SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

高性能な p 型電導性酸化物(TCO)の開発は、革新的な透明電子デバイスの開拓を可能にする[1]。価電子帯上端(VBM)近傍のバンド分散が大きく、有効質量が小さくなるような酸化物が、実用的な p 型 TCO の有力候補となると期待されている [2]。その有力候補の 1 つとして、近年、 SnO が着目されている。 SnO の Sn は、形式的に 2 価を取り、5s 軌道に 2 個の電子が存在する。この $\text{Sn } 5s^2$ が局在的な O 2p と強い混成を引き起こし、VBM 近傍に非局在バンドが現れる。欠陥や不純物を含まない SnO は、絶縁体となるが、実際の SnO では Sn の欠陥により系にホールがドーブされ p 型半導体特性を示す。しかし、Sn 欠陥の存在は、同時にホールキャリアの伝導経路の乱れを引き起こす。この伝導経路の乱れは、ホールキャリアの移動度の低下をもたらすと同時に、キャリア密度と移動度の独立した制御を困難にする。この問題を取り除くには、**ホールキャリアの供給源と伝導経路を分離**することが必要である。

パイロクロア構造を有する $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ は、 Sn_2O 構造と Nb_2O_6 構造から成り立つ。近年の我々の軟 X 線放射光を用いた高分解能光電子分光 (SXPS) および X 線吸収微細構造(XAFS)の研究により、 Nb_2O_6 構造の 5 価の Nb^{5+} の一部が 4 価の Sn^{4+} と置換することによりホールキャリアがドーブされ、そのキャリアが Sn_2O 伝導経路を移動することにより p 型半導体として機能することを示した[3]。すなわち、図 1 に示すように、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ はホールキャリアの供給源と伝導経路が分離しており、p 型 TCO の有力候補であると考えられる。しかし、図 2 に示すような理論的なバンド計算によると、VBM に分散の少ない、すなわち、(局在的な) 平坦なバンドが現れることが

示された。このような VBM 近傍の局在バンドの出現は、ホール移動度の著しい低下をもたらすものと考えられる。

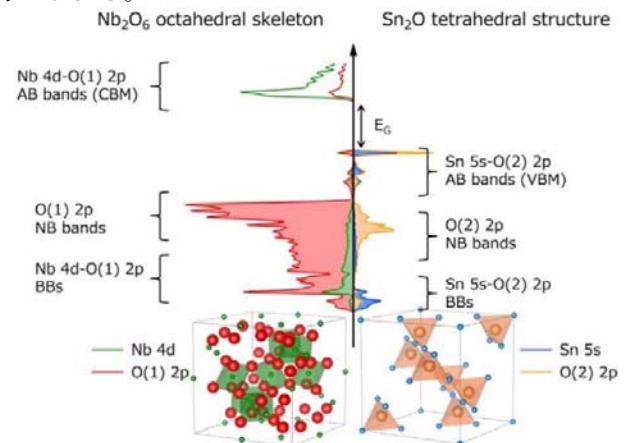


図 1 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の電子構造の模式図。電子密度は Nb_2O_6 八面体構造内の Nb 4d 軌道および隣接する O(1) 2p 軌道からの寄与 (左側)、および Sn_2O 四面体構造内の Sn 5s 軌道および隣接する O(2) 2p 軌道からの寄与 (右側) に分離 [3]。

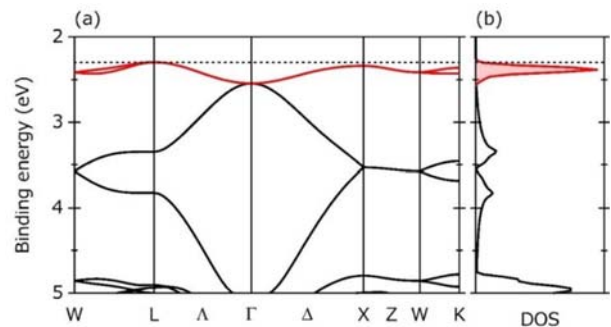


図 2 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の VBM 近傍の(a)バンド構造、および (b)状態密度 [3]。

本研究の目的は、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の VBM 近傍の電子構造を SXPES で明らかにするとともに、XAFS により局所結晶構造の結晶構造と結びつけることにより、p 型 TCO としての可能性を検討することである。

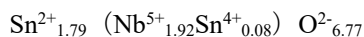
2 実験

2.1 SXPES および XAFS

$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の高分解能 SXPES 測定は、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設(KEK PF) BL-13 にて行った。清浄表面は、単結晶試料を超高真空中で破碎することにより得た。XAFS 測定は、KEK PF AR-NW10A にて行った。局所構造における点欠陥の影響を明らかにするために、単結晶および多結晶試料の Sn K-edge および Nb K-edge の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)測定を行った。全ての測定は室温で行った。

2.2 測定試料

単結晶 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 試料は、フローティングゾーン (FZ) 法により作製した。X 蛍光分光により Sn/Nb は 0.98、メスbauer分光により $\text{Sn}^{2+}:\text{Sn}^{4+}=95.5:4.5$ であることが示された。加えて、 Sn^{4+} のピーク形状から、 Sn^{4+} は対称な Nb^{5+} サイトに位置することが示唆された。図 3 に示すように、参照試料の SnO_2 の Sn3d と O 1s の内殻スペクトルの面積比と $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の面積比を比較することにより、Sn 原子あたり 3.63 個の酸素と見積もった。その結果、測定に用いた単結晶の $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の実組成を



と見積もった

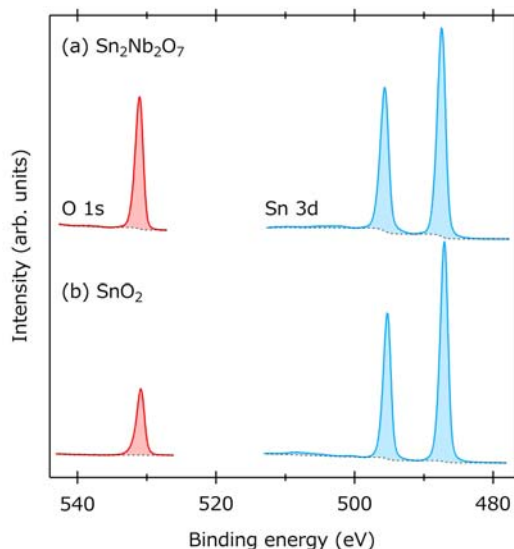


図 3 (a) $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ および (b) SnO_2 の O1s および Sn 3d 内殻スペクトル [3]。

2.3 電気特性

多結晶 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 試料は固相反応法により作製した。多結晶試料の半導体特性は、焼結条件 (温度、雰囲気) により制御できた。ゼーベック定数もまた正 ($+5.9 \times 10^6 \text{ cm}^3$) となる。ホールキャリアの移動度は $0.19 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と見積もった。

単結晶 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 試料は負のゼーベック係数を示した。単結晶試料は還元雰囲気中で高温焼結により作製されるので、n 型電気特性は酸素欠損に由来するものと推察される。光電子分光によりエネルギーギャップ中に顕著な状態が現れていないことにより、酸素欠損により生じる余分な電子は、 Sn^{4+} 置換欠陥および Sn^{2+} 欠陥により生じる余分なホールによりほぼ補償されていると推察される。

2.4 バンド計算

$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の電子構造は、FLAPW および GGA 近似による WINE2k を用いて行った。計算により示されたバンドギャップ (E_G) は 0.9 eV である。実際の光学スペクトルにより見積もられた E_G (2.3 eV) と比較して、計算により示された E_G は非常に小さい。実験結果と比較するために、バンド計算の VBM を PES の VBM と一致させ、バンド計算による伝導帯の下端 (CBM) をフェルミエネルギーに一致させた。バンド計算のよる状態密度 (DOS) は、光エネルギー 100eV の時の全エネルギー分解能 (100 meV) の半値幅を持つガウス関数で広げた。

3. 結果および考察

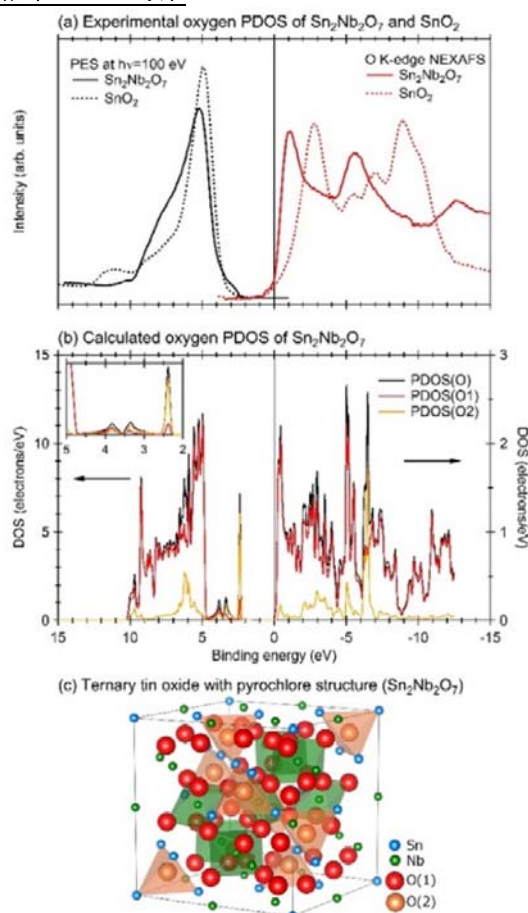


図 4 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ および SnO_2 の (a) SXPES スペクトル (左側) および (b) O K-edge NEXAFS スペクトル (右側)、(b) バンド計算による O(1) の部分状態密度 (PDOS, 赤)、O(2) の PDOS (オレンジ)、酸素の PDOS (=PDOS_{O(1)}+PDOS_{O(2)}, 黒色)、その拡大図 (inset)、(c) パイロクロア構造の模式図 [3]。

図 4(a)に、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 単結晶および参照試料 SnO_2 単結晶の SXPS スペクトルおよび O K-edge 吸収端付近 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) のスペクトルを示した。O K-edge NEXAFS により示された伝導体帯の電子構造は、バンド計算の酸素の部分状態密度と良く一致している (図 4(b))。実験と計算の顕著な矛盾点は、「VBM 近傍の局在状態が SXPS で観測出来なかった」ことである。

VBM 近傍の局在状態の消失の原因は、計算に用いた「理想的な」結晶構造が「実際の」結晶構造と食い違うことに由来するものと推察される。このことを検証するために、Sn K-edge および Nb K-edge EXAFS により局所的な結晶構造を調べた。図 5 の赤線は p 型半導体の $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 多結晶試料、黒線は絶縁体の多結晶試料、青線は n 型半導体の多結晶試料、緑線は n 型半導体の単結晶試料の EXAFS スペクトルを示す。Nb K-edge EXAFS に示されるように、Nb 周りの O(1)原子 (赤色でハッチした第一配位子圏) の局所構造に顕著な差異は示されなかった。一方、Sn K-edge EXAFS に示されるように、Sn 周りの O(1)、O(2)原子の局所構造は電気伝導に敏感に変化することが示された。電気特性は欠陥構造と密接に関連することにより [3]、 Nb_2O_6 八面体構造は各種欠陥に対して「堅牢」であるのに対して、 Sn_2O 四面体構造は欠陥に対して「脆弱」であることを意味する。更に、図 5(a)に示すように、 $\sim 3 \text{ \AA}$ 近傍の第二配位子圏のスペクトル構造においても大きな差異が示された。Nb K-edge EXAFS スペクトルの第二配位子圏に変化が示されないことにより、Sn K-edge EXAFS スペクトルの第二配位子圏の変化は、Sn 周りの局所構造が大きく変化していることを示唆しているものと考えられる。

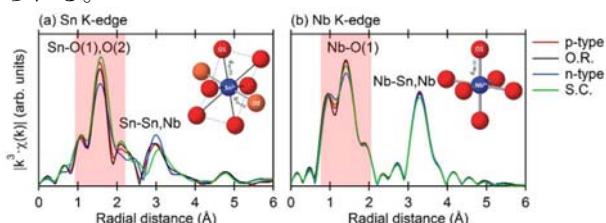


図 5 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の(a) Sn K-edge EXAFS スペクトル、(b)Nb K-edge EXAFS スペクトル [3]。

4. まとめ

本研究において、以下の 2 点が明らかになった：

- (1) $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の p 型半導体の起源は、 Sn^{2+} の一部が Sn^{4+} となり、 Nb^{5+} サイトに位置するような (置換) 欠陥が生じ、ホールキャリアを供給する。この供給されたホールキャリアは、 Sn_2O 四面体構造の伝導経路を伝わり、結晶内を移動し、p 型電気特性を示す (図 6 参照)。一方、 Sn^{2+} の欠陥により生じるホールは、O(2)欠陥により生じる電子により補償されると考えられる [3]。

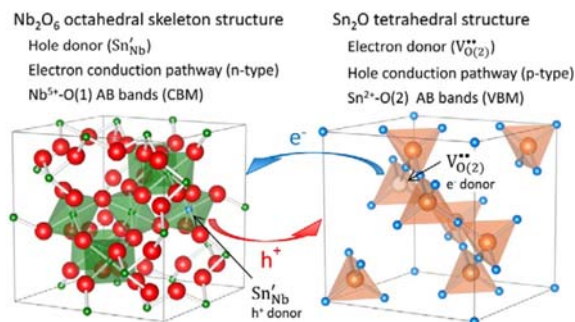


図 6 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の電荷供給源と伝導経路 [3]。

- (2) バンド計算のより示された VBM 近傍の局在状態の消失は、ホールキャリアの伝導経路となる Sn_2O 四面体構造が脆弱で、理想的なパイロクロア構造から逸脱していることに由来すると推察される。

Sn_2O 四面体構造の局所構造を明らかにし、実際の伝導経路の振舞を明らかにすることが、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の実用的な p 型半導体材料の有力候補かどうかの判断材料となると思われる。

謝辞

Sn のメスbauer分光の測定は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援により名古屋工業大学で実施し、解析及び議論に関しては壬生教授とともに行った結果である。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] Z. Wang *et al.*, *Adv. Mater.* **28**, 3831 (2016).
- [2] H. Kawazoe *et al.*, *Nature* **389**, 939 (1997).
- [3] Y. Aiura *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 9480 (2017).

* y.aiura@aist.go.jp