

XAFSによる多元系スズ酸化物の局所構造に関する研究 Examination of the fine structure of tin-niobates by XAFS

三溝朱音^{1,2}, 相浦義弘^{1,*}, 阪東恭子¹, 西尾圭史², 菊地直人¹

¹産業技術総合研究所 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

²東京理科大学, 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

Akane SAMIZO², Yoshihiro AIURA^{1,*}, Kyoko BANDO¹, Keishi NISHIO² and Naoto KIKUCHI¹

¹Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8568, Japan

²Tokyo University of Science, 1-3-6 Nizyuku, Katsusika, 125-8585, Japan

1 はじめに

ワイドギャップ酸化物半導体は、その可視光透過性と高い電気伝導率からディスプレイの透明電極として広く普及している。しかし、既存のワイドギャップ酸化物半導体はn型であり、pn接合を基にしたダイオードやトランジスタなどのアクティブなデバイスへと展開するためには、p型酸化物半導体の開発が不可欠である。ワイドギャップp型半導体開発における課題は、高い正孔移動度の実現である。一般的に、金属酸化物では金属-酸素間のイオン結合性が強く、価電子帯上端(VBM)は局在性の高いO 2p軌道の性質を強く帯びてしまう。高正孔移動度を実現するためには、局在性の高いO 2p軌道へ軌道半径の大きな金属のs軌道を混成させることによりVBMを非局在化することが有効手段の1つとして考えられる^[1,2]。

Sn²⁺酸化物は、Sn 5s軌道との混成によりVBMが非局在化し、高い正孔移動度が期待されるため、新規p型酸化物の候補材料として着目されている^[3]。しかしながら、実際にはSn²⁺酸化物は、正孔生成が困難であり、p型半導体としての報告がほとんどない。これは、酸化分解を防ぐための還元雰囲気での焼成により酸素欠損(V₀)が生成し、それに伴い生じた電子が正孔の電荷を補償するためであると考えられる。したがって、Sn²⁺酸化物において正孔を導入し、p型伝導性を実現するためには、欠陥量の制御が重要である。

我々は、Sn²⁺酸化物であるSnNb₂O₆において、ポストアニールを行い、その条件(温度および酸素分圧)を制御することでp型伝導性を付与することに初めて成功した。また、アニール条件によりキャリアタイプも制御可能であり、n型伝導も示すことがわかった。キャリアの起源を探るため、作製したSnNb₂O₆の構造欠陥量と電気物性との相関を検討したところ、メスバウアー分光によるSnの状態分析の結果から、p型SnNb₂O₆でのみ約1%のSn²⁺が酸化されSn⁴⁺となっていることがわかった。Sn⁴⁺はNbサイトに置換しSn'_{Nb}として存在すると考えられる。また、Sn²⁺サイトにはSn⁴⁺として抜けた分が点欠陥V''_{Sn}として

存在すると考えられる。Sn'_{Nb}およびV''_{Sn}は共に正孔を生成する欠陥であるため、これら2つの欠陥が正孔生成源であると考えられる。一方、n型キャリアの起源として考えられる構造欠陥はV₀であるが、V₀に関する情報は未検討であった。そこで本研究では、SnNb₂O₆における構造欠陥量、特にV₀の電気物性に対する変化を検討するため、Nb K-edgeのEXAFS測定を行い、Nb近傍の局所構造を調べた結果を報告する。

2 実験

試料は固相反応法により作製した。はじめに、原料としてNb₂O₅とSnOを両論組成となるよう1:1のモル比で秤量し、乳ばちを用いて湿式混合した。その後、管状炉にN₂ガスを150 sccm流し、その中で900℃で4時間焼成することで、SnNb₂O₆粉末を得た。次に、成形剤としてポリビニルアルコールを2.4 w.%加え、直径12 mm、厚さ1 mmのディスク状に成型した。最後に、成型した試料を、「流量50 sccmのN₂雰囲気中で750℃」および「流量100 sccmのN₂雰囲気中で1200℃」で4時間アニールを行った。各々のアニール条件で作製したSnNb₂O₆は、p型及びn型の伝導特性を示した。得られた、p型及びn型SnNb₂O₆の2種類の試料においてNb K-edgeのEXAFS測定を行い、Nb近傍の局所構造の違いを調べた。EXAFS測定は、40 Kにおいて透過法で行い、試料は粉碎したものをBNと混合し、直径8 mmのディスク状に成型したものをを用いた。

3 結果および考察

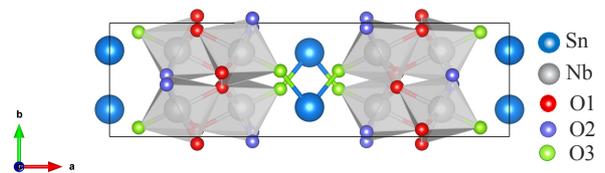


図1. SnNb₂O₆の結晶構造(C2/c, foordite)

SnNb₂O₆は、Nb₂O₆八面体とSnがa軸方向に交互に積み重なった結晶構造を有する(図1)。単位胞中の6つのO原子は3つの異なる8fサイトに存在するた

め、以降ではそれらのサイトを区別するために O1, O2, O3 と表記する。O1 には Nb₂O₆ 八面体における稜共有酸素が、O2 には頂点共有の酸素が、O3 には Nb₂O₆ と Sn をつなぐ酸素が、それぞれ存在する。

図 2 に、今回測定した p 型(p-type), n 型(n-type) SnNb₂O₆ の Nb K-edge の EXAFS スペクトルを示す。まず、第一配位圏の Nb-O 結合に着目すると、明瞭に別れた二つのピークが確認され、長距離側に現れたピーク強度に差が見られた。Nb の第一近接酸素は、O1 に 3 つ、O2 に 2 つ、O3 に 1 つ存在し、それぞれ異なる結合長を持つ。これらのうち、Nb-O3 結合長は比較的短く、O3 は短距離側に現れたピークに帰属すると考えられる。他方、長距離側のピーク強度の差は、O1 及び O2 の酸素欠陥量の差に起因すると考えられる。

第二配位圏である 3.2 Å 付近に見られるピークにも強度に差異が見られた。このピークを最近接金属 (Nb 及び Sn) の散乱に由来すると仮定すると、p 型試料 n 型試料において Sn'_{Nb} 量および V''_{Sn} 量の違いに由来すると解釈できる。しかし、蛍光 X 線およびメスバウアー分光により示された p 型 SnNb₂O₆ 中の Sn'_{Nb} 量および V''_{Sn} 量は 1% 程度であり、XAFS で示されたピーク強度の変化量を説明出来ない。第二近接酸素に着目すると、Nb-O1 及び Nb-O2 の結合長がほぼ Nb-Nb(Sn) に相当する。故に、第二配位圏での強度変化は、主に O1 及び O2 の酸素欠陥量の差異として説明が出来るものと考えられる。この第二配位圏の強度変化の解釈は、第一配位圏の解釈と矛盾がない。

以上のことから、n 型試料では、p 型試料と比較して O1 及び O2 サイトにより多くの酸素欠陥を含むことが示唆された。この結果は、先行研究における Rietveld 解析の結果と比較しても矛盾がない。

陥生成エネルギーが異なることを実験的に確かめることができた。

参考文献

[1] H. Hosono, *Thin Solid Films* **515**, 6000 (2007).
 [2] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, and H. Hosono, *MRS Bull.* **25**, 28 (2000).
 [3] G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese, and X. Gonze, *Nat. Commun.* **4**, 2292 (2013).

*y.aiura@aist.go.jp

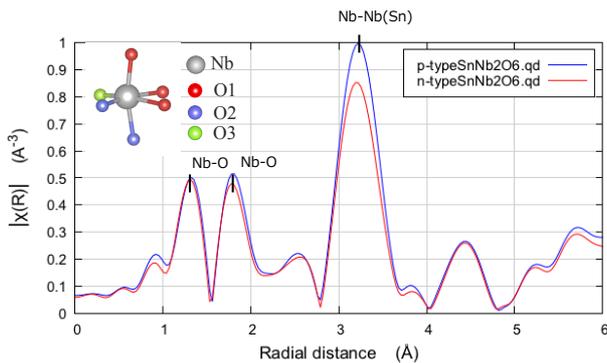


図 2. SnNb₂O₆ の Nb K-edge の XAFS スペクトル

4 まとめ

Sn²⁺酸化物において、p 型伝導を実現するためには、正孔生成だけでなく、正孔電荷を補償する電子を生成する酸素欠陥の抑制が鍵となる。今回の結果から、n 型 SnNb₂O₆ では、O1 および O2 サイトの酸素が優先的に欠陥することがわかり、サイト毎に欠