

アクセプターとして添加した In^{3+} による $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の結晶構造への影響 Effect of In^{3+} acceptor doping on crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

簀原誠人¹, 菊地直人¹, 佃康平², 土橋優香², 三溝朱音², 西尾圭史², 相浦義弘¹

¹産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門、〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

²東京理科大学大学院 先進工学研究科、〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

Makoto MINOHARA^{1,*}, Naoto KIKUCHI¹, Kouhei TSUKUDA², Yuka DOBASHI², Akane SAMIZO², Keishi NISHIO², and Yoshihiro AIURA¹

¹Research Institute for Advanced Electronics and Photonics, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

²Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan

1 はじめに

実用化された ZnO や IGZO などの n 型酸化物半導体と組み合わせた p-n 接合に基づく酸化物デバイスの実現に向けて、広いバンドギャップを有する p 型酸化物半導体の開発が求められている。これまで我々は、価電子帯が $d^{10}s^2$ の閉殻電子配置を示す Sn^{2+} イオンから構成されるパイロクロア型酸化物 $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) において、 MO_6 八面体中の Sn^{4+} 置換欠陥に起因する p 型伝導性を見出した^[1]。実用化に向けた次なる課題として、ホールキャリア密度の制御が挙げられる。従来の半導体エレクトロニクスの知見から、異原子価イオンのドーピングが有効と期待されるが、パイロクロア型酸化物におけるドーピングによる p 型伝導特性の報告例はない。この原因の 1 つとして、異原子価イオンのドーピングによって生じた正孔が、酸素欠損に起因する電子によって電荷補償された可能性が考えられる^[2]。そこで本研究では、アクセプターイオンの添加によるパイロクロア型酸化物の酸素欠損生成に関する知見を得るため、最安定価数を示すイオンのみから構成される $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ に着目し、 In^{3+} 添加に伴う局所構造変化について、広域 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) 測定を行った結果について報告する。

2 実験

$\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 0.04, 0.1, 0.2$) 試料は、固相反応法で作製した。EXAFS 測定は、KEK-PF BL-12C および NW-10A において室温で実施した。 In^{3+} の Sn^{4+} サイトへの固溶は、In K 吸収端と Sn K 吸収端の動径分布関数 (RDF) の類似性より確認した。Bi L_3 および Sn K 吸収端は透過法で測定し、In K 吸収端は蛍光法で測定した。蛍光 X 線は、ビームラインに設置されている半導体検出器を用いて検出した。

3 結果および考察

$\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 0.04, 0.1, 0.2$) における Bi L_3 端および Sn K 端 EXAFS 振動のフーリエ変換図をそれぞれ Figure 1a および b に示す。Sn 周辺の構造は、In 添加による変化がほとんど見られない一方で、Bi 周

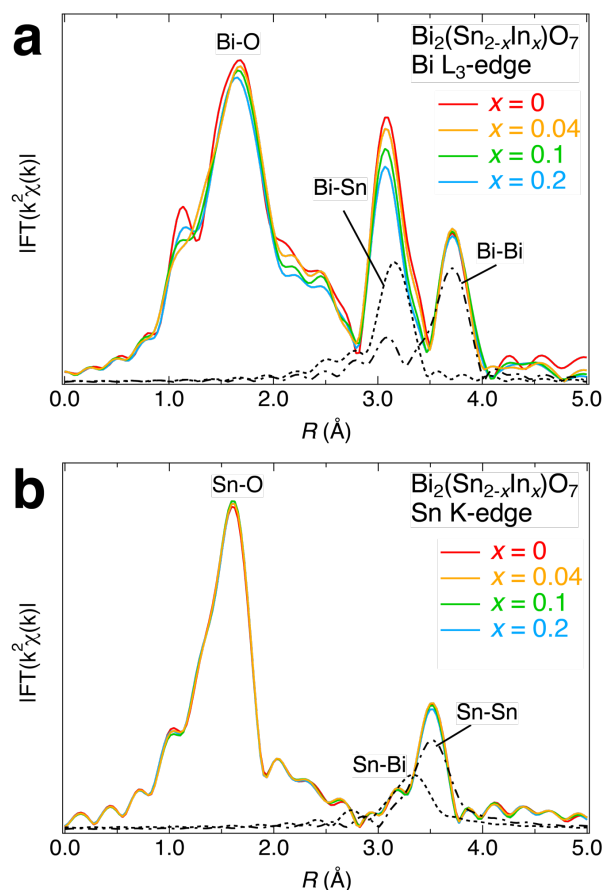


Figure 1. Fourier transforms of k^2 -weighted (a) Bi L_3 - and (b) Sn K-edge of $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x)\text{O}_7$ ($x = 0-0.2$) samples. The calculated components with the FEFF program, which correspond to the contributions of representative Bi-Sn, Bi-Bi, and Sn-Sn single scatterings, are overlapped.

辺の構造は大きく変化している様子が見取れる。 $R = 1.7 \text{ \AA}$ 近傍のピーク強度は第一近接原子の酸化物イオンの配位数と相関していることから、In 添加に伴う Bi イオン周辺での選択的酸素欠損の生成が示唆される。このようなサイト選択的酸素欠損生成は、

$\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ で報告されたサイトごとの酸素欠損生成エネルギーの違いに起因するものと考えられる^[1]。したがって、アクセプターイオン添加に基づく p 型伝導特性を得るためには、合成時の酸素分圧の制御やポストアニールによる酸素欠損の補償が必要であることがわかった。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP18K04946, JP18K05285 の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] N. Kikuchi *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 021601 (2017).
- [2] 福本ら、「パイロクロア型 $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ エピタキシャル薄膜への p 型ドーピング」、第 67 回応用物理学会春季学術講演会；「パイロクロア型 $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ エピタキシャル薄膜のトポクティブ化」、第 68 回応用物理学会春季学術講演会
- [3] Y. Aiura *et al.*, *J. Phys. Chem.* **121**, 9480 (2017).

成果

- 1) 佃 康平、三溝 朱音、土橋 優香、西尾 圭史、菊地 直人、簗原 誠人、「 In^{3+} 添加 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ におけるサイト選択的な酸素欠損生成」、第 36 回 日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2020 年 9 月 17 日 オンライン開催 (奨励賞受賞)
- 2) 佃 康平、菊地 直人、簗原 誠人、三溝 朱音、土橋 優香、西尾 圭史、「EXAFS を用いた In^{3+} 添加 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の局所構造解析」、第 34 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2021 年 1 月 10 日
- 3) 佃 康平、菊地 直人、簗原 誠人、三溝 朱音、土橋 優香、西尾 圭史、「 In^{3+} 添加 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の作製とサイト選択的な酸素欠陥生成」、SATテクノロジー・ショーケース 2021、2021 年 2 月 19 日 オンライン開催

* m-minohara@aist.go.jp