新規 p 型 Sn^{2+}酸化物のキャリア生成に与える結晶構造の影響

Effect of crystal structure on carrier generation in p-type Sn^{2+} complex oxides

産総研[1]，東京理科大[2] ○三溝朱音[1,2]，菊地直人[1*]，相浦 義弘[1]，西尾 圭史[2]

AIST[1], Tokyo Univ. Sci.[2], ○A. Samizo[2], N. Kikuchi[1], Y. Aiura[1], K. Nishio[2]

*E-mail: naoto-kikuchi@aist.go.jp

ワイドギャップ p 型半導体では、価電子帯が局在性の高い O 2p 軌道により構成されるため、正孔の有効質量が増大する。そのため、これまで $CuAlO_2$[1]や LaCuOSe[2]では価電子帯に Cu 3d や Se 4p 性を導入して価電子帯の局在化を低下させる試みが行われてきた。しかし、ワイドギャップ n 型半導体の In_2O_3 が伝導帯に In 5s 性を使って高い移動度を実現することを考えれば、価電子帯にも s 軌道性を導入することが望ましい。Sn 5s からなる価電子帯をもつ SnO が高い正孔移動度(～2.4cm^2/Vs)[3]を示すことは、この考え方が妥当であることを示している。我々はこの考えに基づき、同じく Sn 5s からなる価電子帯をもつ多元系 Sn^{2+}酸化物の $Sn_2M_2O_7$ と SnM_2O_6(M=Nb,Ta)に着目した。$Sn_2M_2O_7$ と SnM_2O_6 は、バンド計算から SnO よりも低い有効質量を持つことが示されており[4]、高正孔移動度が期待される。さらに、M サイトの組成によりバンドギャップが 2.3 eV(M=Nb)から 3.0 eV(M=Ta)と可変であり、新規 p 型半導体として有望である。しかし、正孔の導入が難しく、これまで半導体特性の報告はなかった。Sn^{2+}酸化物は、酸化分解を防ぐための還元雰囲気での焼成が必要であり、酸素欠損により生成した電子が正孔の電荷を補償するためである。我々は、試料を所定の条件でアニールすることにより $Sn_2M_2O_7$(M=Nb,Ta)と $SnNb_2O_6$ の p 型化に成功し、そのキャリア生成機構について 2017 年春季応用物理学会[4]と秋季応用物理学会[5]で報告した。これら Sn^{2+}酸化物では、キャリア生成は共通の部分構造である M_2O_6 八面体(図 1)で行われ、M サイトへの Sn^{4+}の置換欠陥が支配的であることや酸素欠損による電荷補償の抑制が重要であることが分かった。しかし、$Sn_2M_2O_7$ と $SnNb_2O_6$ では、キャリア生成効率が大きく異なっており、その原因が不明であった。

本発表では、$Sn_2Nb_2O_7$ と $SnNb_2O_6$ に着目し、二つの酸化物に共通する Nb_2O_6 八面体が、その周囲の構造や構造欠陥から受ける影響を検討し、キャリア生成効率の違いを考察する。

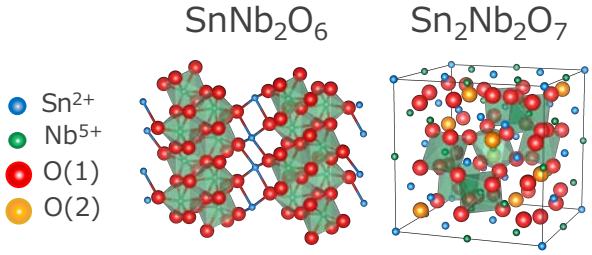

図 1. $SnNb_2O_6$ と $Sn_2Nb_2O_7$ の結晶構造
Nb_2O_6 八面体は緑色で示した

[1] H. Kawazoe et al., *Nature*, 389, **30**, 939 (1997)
[2] H. Hiramatsu et al., *Appl. Phys. Let.* ,**81**, 598 (2008)
[3] Ogo, Y., et al. , *Phys. Status Solidi A* ,**206**, 2187 (2009)
[4] V.A.Ha et al, *J.Mater.Chem.C*, **5**,577
[5]三溝朱音、「バンドギャップ可変 p 型半導体 $SnNb_{2-x}Ta_xO_7$」、『2017 年春季応用物理学会』、15a-502-9
[6]三溝朱音、「多元系 Sn^{2+}酸化物 $SnNb_2O_6$ の p 型化とキャリア生成機構」、『2017 年秋季応用物理学会』、6p-C17-3

© 2018年 応用物理学会