# ワイドギャップ p 型 Sn-Nb-O 系の局所構造と正孔生成との相関

## Correlation between Hole Generation and Local Structure in Wide-gap p-type Tin Niobate

産総研 [1]，東京理科大 [2] ○(DC)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[1,2*], N. Kikuchi[1], Y. Aiura[1], K. Nishio[2]

*E-mail: 8217704@ed.tus.ac.jp

ITO や ZnO など、ワイドギャップ n 型酸化物が透明電極として広く利用される一方で、ワイドギャップ p 型酸化物の作製は難しい。多くのワイドギャップ酸化物では、金属-酸素間のイオン結合性が強く、結合電子は酸素側に引き寄せられ、価電子帯は局在性の高い O 2p 軌道の性質を帯びて正孔の有効質量が増大する。そのため、これまで $CuAlO_2$[1]や LaCuOS[2]など、価電子帯に Cu 3d や S 3p 性を導入して、価電子帯を流れる正孔の局在性を低下させる試みが行われてきた。しかし、より高い正孔移動度を実現するためには、軌道半径の大きく等方的な電子密度分布を持つ s 軌道による非局在化が望ましいと考えられる[3]。$Sn^{2+}$酸化物は、Sn5s 軌道による非局在化が期待できるため、新規 p 型酸化物候補として注目されている材料群である。実際に、理論計算[4]により $Sn^{2+}$酸化物は低い有効質量を持つことが示されている。しかしながら、$Sn^{2+}$酸化物では正孔生成が難しいというもう一つの問題があり、これまで p 型伝導が実現されているのは SnO のみであった。

我々は $Sn^{2+}$酸化物である $Sn_2Nb_2O_7$ と $SnNb_2O_6$ において所定の条件でアニールすることにより初めて正孔導入に成功し、p 型伝導を実現した[5][6]。これらの酸化物の結晶構造は、共通の部分構造 $Nb_2O_6$ 八面体を有する。我々は、これらの $Sn^{2+}$酸化物の正孔の起源が、$Nb_2O_6$ 八面体における $Sn^{4+}$の Nb サイト置換欠陥($Sn_{Nb}$')であることを明らかとした。ここで、$Sn^{4+}$は $Sn^{2+}$の一部がアニール中に酸化されて生じたものと考えられる。

前回の 2018 年春季応用物理学会では、$Sn_2Nb_2O_7$ と $SnNb_2O_6$ の電気物性および欠陥濃度を比較し、同じ $Sn_{Nb}$'による正孔生成にも関わらずキャリア生成効率に 100 倍以上の差があることを示した。さらに、その差の起源が結晶構造の違いによるものである可能性があることを発表した。今回は、前回の内容をさらに深めるため、リートベルト解析により $Nb_2O_6$ 八面体の局所的な構造の違いを詳細に調べ、正孔生成との相関を検討した結果を報告する。

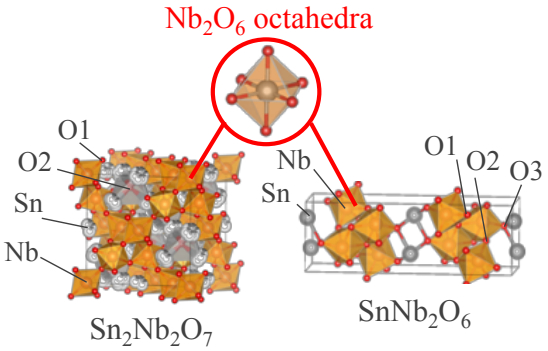


Figure 1 Crystal structures of $Sn_2Nb_2O_7$ (pyrochlore) and $SnNb_2O_6$ (foordite). Both tin niobates has substructure of $Nb_2O_6$ octahedra.

[1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, *Nature* **389**, 939 (1997)
[2] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono, *Appl. Phys. Let.* **81**, 598 (2002)
[3] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, and H. Hosono, *MRS Bull.* **25(8)**, 28 (2000).
[4] V. -A. Ha, F. Ricci, G. -M. Rignanese and G. Hautier, *J. Mater. Chem. C* **5**, 577(2017)
[5] N. Kikuchi, A. Samizo, S. Ikeda, Y. Aiura, K. Mibu, and K. Nishio, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 021601R (2017).
[6] A. Samizo, N. Kikuchi, Y. Aiura, K. Nishio, and K. Mibu, *Chem. Mater.* **30**, 22, 8221 (2018)

© 2019年 応用物理学会