

α -SnWO₄における正孔生成と p 型伝導の発現

Generation of hole carriers in α -SnWO₄

東京理科大¹,産総研² ○(B)土橋優香^{1,2},三溝朱音^{1,2},菊地直人², 簗原誠人²,相浦義弘²,西尾圭史¹

Tokyo Univ. Sci.¹, AIST² ○Y. Dobashi^{1,2}, A. Samizo^{1,2}, N. Kikuchi², M. Minohara²,

Y. Aiura², and K. Nishio¹

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

ワイドバンドギャップ酸化物は、価電子帯上端(VBM)が局在性の高い酸素 2p 軌道から構成されるため、正孔移動度が低く、一般に p 型化の発現が難しい。そうした中、理論計算より金属原子の s 軌道成分を VBM に導入した酸化物群が、p 型伝導の発現に有望であると示された¹。我々は、VBM に Sn の 5s 軌道成分をもつ Sn₂Nb₂O₇ および SnNb₂O₆ の p 型伝導の発現に成功し、Sn²⁺が一部酸化した Sn⁴⁺が、NbO₆ 八面体中の Nb⁵⁺サイトを置換した欠陥(Sn⁴⁺Nb)により正孔を生成することを見出した^{2,3}。本報告では、Sn₂Nb₂O₇ や SnNb₂O₆ と同様に八面体構造(WO₆)をもつ α -SnWO₄ (Fig.1) に着目し、W⁶⁺サイトへの Sn⁴⁺置換(Sn⁴⁺w)による正孔生成で p 型伝導の発現と、結晶構造や Sn の化学状態から正孔生成機構に関する知見を得ることを目的とした。

SnO と WO₃ を出発原料とした固相反応により α -SnWO₄ を作製した後、管状炉を用いた窒素雰囲気下でアニール (923-1023 K) を行った。アニール温度の違いにより、p 型および n 型伝導を示す試料作製の作り分けに成功した。また ¹¹⁹Sn メスバウアー分光測定による Sn の価数状態を評価した。Table1 に p 型および n 型伝導を示す試料の抵抗率、キャリア濃度、移動度、および Sn⁴⁺の割合を示した。Sn⁴⁺は p 型試料に多く存在し、Sn₂Nb₂O₇ や SnNb₂O₆ と同様であることがわかった。また、XRD パターンの解析とメスバウアー分光測定から見積もったデバイ温度から、p 型試料において Sn⁴⁺w の存在が示唆された。以上のことから、主に Sn⁴⁺w が正孔生成に寄与していると考えられた。

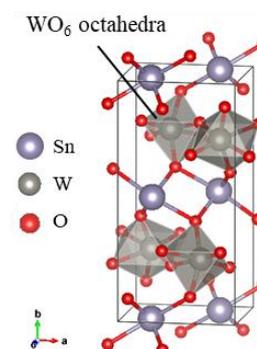


Figure1 Crystal structure of α -SnWO₄⁴⁾

Table1 Electrical properties and Sn⁴⁺ fraction of α -SnWO₄

Conduction Type	Annealing Temperature(K)	Resistivity (Ω cm)	Carrier Density (cm ⁻³)	Mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Sn ⁴⁺ fraction (%)
p	923	5.6	3.5×10^{18}	3.7×10^{-1}	3.5
n	1023	4.3	2.9×10^{19}	5.2×10^{-2}	1.4

謝辞) 本研究は JSPS 科研費 JP18K05285, JP18J11854.の助成を受けたものです。また本研究の一部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されたものです。

- (1) G. Hautier, *et al.*, *Nature Commun.*, **4** (2013) 2292.
- (2) A. Samizo, *et al.*, *Chem. Mater.*, **30** (2018) 8221.
- (3) N. Kikuchi, *et al.*, *Phys. Rev. Mater.*, **1** (2017) 021601(R).
- (4) K. Momma *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **44**(2011) 1272.