

p 型半導体スズニオブ酸化物におけるスズ周辺の酸素欠陥生成

Oxygen vacancy formation around Sn in p -type semiconducting Sn-Nb complex oxides

東理大¹, 産総研², 名工大³

○三溝 朱音¹, 菊地 直人², 簗原 誠人², 阪東 恭子², 相浦 義弘², 壬生 攻³, 西尾 圭史¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, AIST², Nagoya Inst. Tech.³

○A. Samizo¹, N. Kikuchi², M. Minohara², K. K. Bando², Y. Aiura², K. Mibu³, and K. Nishio¹

E-mail: a-samizo@rs.tus.ac.jp

透明な太陽電池や CMOS など、創エネ・省エネに繋がる酸化物デバイスの実現に向けて 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 p 型 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ および SnNb_2O_6 の開発に成功し^[1,2]、これらのスズニオブ酸化物で正味のキャリア濃度を決定づける酸素欠損 (V_{O}) が Sn と結合する O サイトにおいて優先的に生成され、その量が両者で異なることを見出した^[3]。そこで本研究では、結晶構造の違いに伴うサイト選択的 V_{O} 生成の起源を明らかにするため、Sn-O 結合強度に注目し、 V_{O} 生成量と結晶構造の相関について検討した結果を報告する。

固相反応法で試料を合成し、管状炉を用いて N_2 フロー下でポストアニールを行うことで、 p 型伝導性を示す試料を得た。 p 型 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ および SnNb_2O_6 の Sn-O 結合強度を評価するため、X 線回折測定および、 ^{119}Sn Mössbauer 分光分析測定を行なった。

リートベルト解析で精密化した Sn-O 結合長から Bond Valence Sum を見積ったところ、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では 1.54、 SnNb_2O_6 では 2.37 であった。さらに ^{119}Sn Mössbauer 分光分析における Sn^{2+} メスバウアーピーク積分強度の温度依存性から見積もった Sn のデバイ温度は、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では 174 K、 SnNb_2O_6 では 237 K であった。いずれの結果も V_{O} 生成量が多い $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では、 SnNb_2O_6 に比べて Sn-O 結合強度が弱いことを示している。Figure に示す Sn^{2+} 周辺の局所構造に着目すると、 SnNb_2O_6 では O^{2-} の配置が非対称であり、空間的に大きく広がった $\text{Sn}5s$ 電子を持つ Sn^{2+} 周辺が疎である一方、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では密であることがわかる。Sn $5s$ 電子と O^{2-} は電気的に反発関係にあるため、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では Sn-O 結合が不安定化され、その結果として結合強度が弱くなったと考えられる。以上の結果は、 Sn^{2+} 周辺の O^{2-} の配置を考慮した物質設計が、 V_{O} 生成抑制に重要であることを示している。

[1] N. Kikuchi *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 021601(R) (2017).

[2] A. Samizo *et al.*, *Chem. Mater.* **4**, 27 (2019).

[3] 三溝朱音 *et al.*, 2020 年春季応用物理学会、12p-D419-3 p.

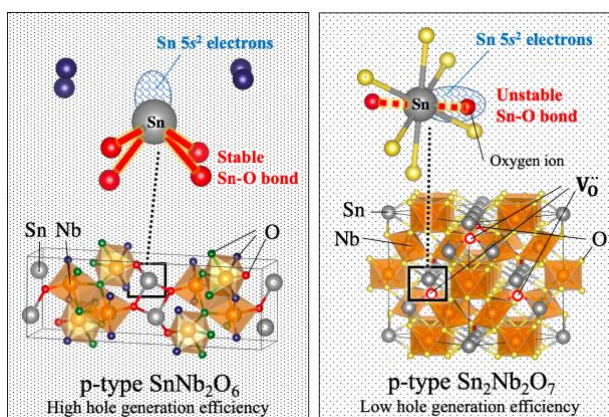


Figure Local crystal structures of SnNb_2O_6 and $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ around Sn^{2+} ions.