

特徴的な部分構造を利用した α -SnWO₄ の p 型伝導性の発現と正孔の起源



SATテクノロジー・ショーケース2021

■ はじめに

革新的酸化物デバイスの開発に向け、実用化されているSn添加In₂O₃やIn-Ga-Zn-Oなどのn型酸化物半導体に匹敵する電気特性を持つp型酸化物半導体の開発が不可欠である。多くの酸化物において、価電子帯上端(VBM)は局在性の強い酸素 2p軌道で構成されているため、正孔を導入できたとしても局在化し、p型伝導性の発現が難しい。そうした中、軌道半径の大きな金属のs軌道をVBMに導入した酸化物群が、p型伝導性の発現に有望であることが理論計算より示された[1]。そのような知見のもと、これまで我々は、VBMがSn 5s軌道と酸素 2p軌道で混成されたSn₂Nb₂O₇およびSnNb₂O₆におけるp型伝導性の発現に成功した[2,3]。さらに、精密雰囲気制御した熱処理によりSn²⁺が一部Sn⁴⁺へ酸化し、これがNbO₆八面体中のNb⁵⁺サイトを置換した欠陥(Sn'_{Nb})が正孔生成に重要であることを見出した[2,3]。

そこで本研究では、上記のSn-Nb酸化物で得られた「特徴的な部分構造である八面体中の欠陥構造」の知見をもとに、同様の部分構造(WO₆)を有する α -SnWO₄(図)について、熱処理によるp型伝導特性および、欠陥構造を利用した正孔生成機構について報告する。

■ 活動内容

1. 実験方法

SnOとWO₃を出発原料とした固相反応法により α -SnWO₄を作製した後、窒素雰囲気下で熱処理(650°C)を行った。得られた試料について、X線回折分析(XRD)による結晶構造評価、ホール測定およびゼーベック係数測定より、電気物性評価を行った。正孔生成の起源に関する知見を得るため、蛍光X線分析からW/Sn組成比、放射光光電子分光(PES)測定(KEK-PF BL-2)および¹¹⁹Snメスバウアー分光測定からWとSnの化学状態を評価した。

2. α -SnWO₄の作製

XRDより、目的相である α -SnWO₄が単相で得られたことを確認した。また、PES測定より、VBMがSnの5s軌道由来であることがわかった。以上より、p型伝導発現に適した目的物質が得られたことを確認した。

3. 電気物性

アニールにより、p型伝導性の発現に成功した。ゼーベック係数は5.2 μ VK⁻¹、キャリア濃度は 3.5×10^{18} cm⁻³であ

った。ゼーベック係数とキャリア濃度より、正孔の有効質量は $m^*=0.23$ と見積もられ、この値は代表的なp型酸化物半導体SnOの有効質量($m^*=0.09-0.41$ [4])と同程度であった。有効質量は電子の動きやすさ(移動度)に反比例することから、低い有効質量をもつ α -SnWO₄はp型酸化物半導体材料の実用化に向けて有望であると期待される。

4. 正孔の起源

α -SnWO₄における正孔の起源として、Sn脱離、Wの価数変化およびSn⁴⁺のWサイトへの置換欠陥が考えられる。W/Sn組成比がほぼ化学量論組成であること、Wの価数が6価のみであることからSn脱離やWの価数変化による正孔生成の可能性は低い。一方、Sn⁴⁺のWサイトへの置換欠陥について、¹¹⁹Snメスバウアー分光測定よりSnの一部がSn⁴⁺として存在することを実験的に見出した。このSn⁴⁺の存在は、p型伝導性を示したSn₂Nb₂O₇やSnNb₂O₆でも同様に確認されている。以上のことから、図のように α -SnWO₄において八面体中の置換欠陥による正孔生成がW-O(1)層で起こり、生じた正孔が価電子帯を構成するSn-O(2)層を流れることでp型伝導性を発現していると考えられる。

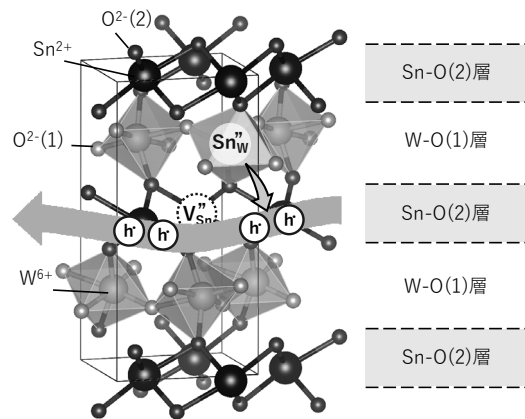


図. α -SnWO₄ の結晶構造と八面体中の置換欠陥(Sn''_w)を利用した正孔生成の概念図

■ 参考文献

- [1] G. Hautier *et al.*, *Nature Commun.* **4**, 2292 (2013).
- [2] N. Kikuchi *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 021601 (2017).
- [3] A. Samizo *et al.*, *Chem. Mater.* **30**, 8221 (2018).
- [4] M. Budde *et al.*, *arXiv:2007.13448v* (2020).

■キーワード: (1) 酸化物半導体
(2) 構造欠陥
(3) 正孔生成

■共同研究者: 菊地 直人 産業技術総合研究所
 籾原 誠人 産業技術総合研究所
 三溝 朱音 東京理科大学
 佃 康平 東京理科大学
 組頭 広志 東北大学
 西尾 圭史 東京理科大学

代表発表者 土橋 優香(どばし ゆうか)
 所属 東京理科大学大学院
 産業技術総合研究所
 問合せ先 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1
 TEL:03-5876-1421