

## ■ はじめに

pn接合を基礎とした新しい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課題である[1]。多くの酸化物では、価電子帯上端がO 2p軌道の寄与が大きいため、正孔が局在化し、移動度が低い[2]。その中で、価電子帯上端が金属のs軌道による寄与が大きいSn<sup>2+</sup>やBi<sup>3+</sup>の酸化物は正孔の有効質量が小さく、高い移動度が期待できる材料として近年注目を集めている[3,4]。しかし、実際にp型伝導性に関する報告は数少ない。

これまでに我々は、新規p型パイロクロア酸化物Sn<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nb, Ta)の開発に成功した[5]。Sn<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>では、還元雰囲気における残留酸素の精密制御により、母材のSn<sup>2+</sup>の一部がSn<sup>4+</sup>へ酸化し、部分構造であるMO<sub>6</sub>八面体中に置換することで正孔が生成することが明らかになっており、Mサイトの置換欠陥生成が正孔生成に対し有効であると考えられている。一方で、Sn<sup>2+</sup>は容易に価数変化し、雰囲気制御に依る欠陥生成では生成量の精密制御は困難であった。本研究では新たに、パイロクロア構造を持ち、かつ母材の価数が安定しているBi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に着目し、Sn<sup>4+</sup>サイトへのIn<sup>3+</sup>添加によるp型伝導性発現を試みた。しかし、In<sup>3+</sup>添加量に依らず電気物性は絶縁性のままであった。そこで、広域X線吸収端微細構造(EXAFS)測定から、Sn<sup>4+</sup>サイトへのIn<sup>3+</sup>の固溶の有無、および正孔の電荷補償に寄与する酸素欠陥生成について詳細に調べ、Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>でp型伝導性が得られなかった原因について検討した。

## ■ 活動内容

1. Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub>の作製

Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub> (x = 0, 0.04, 0.1, 0.2) 試料は、固相反応法により作製した。X線回折測定から、ほぼ単相のBi<sub>2</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub> (x = 0, 0.04, 0.1, 0.2) が得られた事を確認した。

さらにSnサイトへのIn固溶を調べるため、Bi, Sn, In周辺の局所構造をEXAFS測定により評価した。その結果、Sn K-edge とIn K-edge EXAFSスペクトルから得られた動径分布関数(RDF)の形状が類似していることを見出した。したがって、添加したIn<sup>3+</sup>はSn<sup>4+</sup>サイトに存在していると考えられる。

2. Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub>の局所構造観察による酸素欠陥生成

Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中には、Biとのみ結合するO(1)酸素サイトと、SnとBiに結合するO(2)酸素サイトの2つの酸素サイトが存在する。x = 0, 0.04, 0.1, 0.2試料のSn K-edge とBi L<sub>3</sub>-edgeのRDFから、Oとの結合に起因する第一配位子圏のピーク強

度変化に着目した。RDFのピーク強度は、X線吸収原子近傍の原子による、光電子波の散乱強度を表している。散乱の大きさは、後方散乱振幅、デバイワラー因子、配位数により変化するため、散乱原子の占有率と相関があると考えられる。そこで、ピークの強度変化から、In<sup>3+</sup>未添加試料の各酸素サイトを占有率1と仮定したときの、O(1)酸素サイトの占有率(α)およびO(2)酸素サイトの占有率(β)の組成x依存性を見積もった結果を図1に示す。βは、In<sup>3+</sup>添加量に対してほぼ変化が見られない一方、αは顕著に減少することが分かった。以上より、Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における酸素欠陥生成にはサイト選択性があり、Biと結合するO(1)サイトで選択的に欠陥生成が生じていることが明らかになった。すなわち、電気伝導性が得られなかった原因は、In<sup>3+</sup>添加によって生じた正孔がO(1)サイトにおける酸素欠損により電荷補償されたためであると考えられる。

## ■ 参考文献

- [1] M. Coll *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **482**, 1 (2019).
- [2] H. Kawazoe *et al.*, *Nature* **389**, 939 (1997).
- [3] G. Hautier *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2292 (2013).
- [4] A. Bhatia *et al.*, *Chem. Mater* **28**, 30 (2016).
- [5] N. Kikuchi *et al.*, *Phys. Rev. Mater* **1**, 021601 (2017).

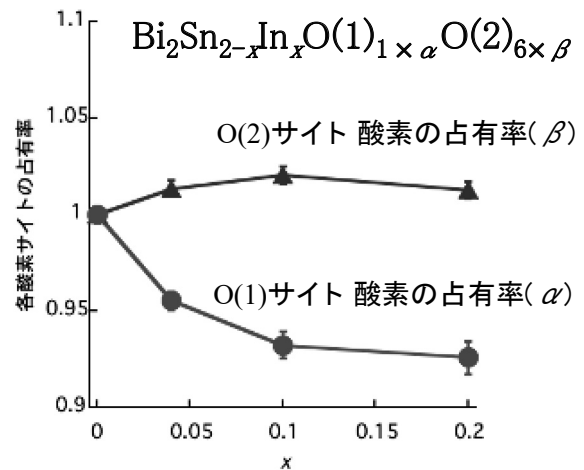


図1 Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub>の各酸素サイトの占有率

代表発表者 所 属 問合せ先  
 佃 康平(つくだ こうへい)  
 東京理科大学 基礎工学研究科  
 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6 丁目 3-1  
 TEL:03-5876-1717

■キーワード: (1)p型酸化物半導体  
 (2)構造欠陥  
 (3)X線吸収分光

■共同研究者: 菊地直人<sup>1</sup>  
 養原誠人<sup>1</sup>  
 三溝朱音<sup>2</sup>  
 土橋優香<sup>2</sup>  
 西尾圭史<sup>2</sup>  
 (1 産総研 2 東理大.)