

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820283

研究課題名(和文) ローンペア電子を有する両極電気伝導性酸化物の探索

研究課題名(英文) Discover of novel lone pair oxide semiconductors

研究代表者

林 博之 (Hayashi, Hiroyuki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50727419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ローンペア電子を有する2価Snを含む酸化物は、これまでに合成報告が少なく電気伝導性に関する情報も限られているが、SnOで報告されているように両極電気伝導性を呈する系も存在する。本研究では、ローンペア電子が作るユニークな2価Sn配位環境に着目し、Sn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>、SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>など2価Sn複合酸化物の薄膜合成および電気伝導性評価と原子・電子構造との相関を評価した。その結果、同じ2価Snイオンであっても、複合酸化物におけるイオンの組み合わせによっては、伝導キャリアを補償する欠陥の生成挙動が異なり、電気伝導性に大きく影響していることが判明した。

研究成果の概要(英文)：Sn(II) oxides display unique electronic structures due to the presence of Sn-5sp electrons. Tin monoxide (SnO), a prototypical Sn(II) oxide with a litharge structure, exhibits p-type conductivity, which is partly due to the shallow valence band maximum (VBM) constructed from the hybridization of O-2p and Sn-5sp orbitals. In this study, we investigated the crystal growth and properties of Sn(II) complex oxides which have similar electronic structures to SnO, e.g., SnWO<sub>4</sub>, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, and Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Our theoretical calculations for defect energetics suggests that their electric resistivity is strongly affected by the charge compensation by oxygen vacancies and cation antisites.

研究分野：酸化物半導体

キーワード：二価スズ酸化物 パルスレーザー堆積法 第一原理計算 電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

電子デバイス材料として期待されている  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  などの酸化物半導体は主に  $n$  型の電気伝導性を呈する。また、酸化物半導体の多くは  $n$  型もしくは  $p$  型伝導のどちらかのみを示し、酸化物ベースの  $pn$  接合としては、 $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}/\text{NiO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$  のようにヘテロ接合が一般的である。結晶構造や電子構造が異なる酸化物同士のヘテロ界面には、転位等の欠陥やバンドの不連続点が存在するため、例えば太陽電池を応用として考えた場合、変換効率低減の一因になっていると考えられている。そのため同一酸化物によるホモ  $pn$  接合が可能な系の探索がこれまでも行われてきたが、現状安定して作製できる系は限られていた。

## 2. 研究の目的

$\text{SnO}_2$  として知られるように、 $\text{Sn}$  は酸化物中で一般に+4 価の酸化状態をとるが、 $\text{SnO}$  のように+2 価の状態もとれる。その際、主に  $\text{Sn}$  の価電子から形成されるローンペアと呼ばれる電子対により、2 価  $\text{Sn}$  近傍が非対称な原子配位環境になることがある。また、本研究代表者らの第一原理計算による電子構造から、2 価  $\text{Sn}$  を含有する酸化物において、 $\text{Sn}$  と  $\text{O}$  の軌道が混成し、酸化物としては幅広い価電子帯を形成することがわかっている。2 価  $\text{Sn}$  酸化物として代表的な  $\text{SnO}$  では、広範な成長雰囲気において  $p$  型となることが知られており、上述の電子構造から酸化物としては比較的高い正孔移動度が期待されるため、エピタキシャル薄膜の作製や、第一原理計算による欠陥と電気伝導性の関連などが積極的に研究されている。最近、本研究代表者らは、パルスレーザー堆積(PLD)法により  $\text{SnO}$  のエピタキシャル薄膜を作製し、成膜条件の精緻な制御により無添加  $\text{SnO}$  において  $n$  型および  $p$  型試料を安定して作り分けられることを明らかにした。また、他のいくつかの 2 価  $\text{Sn}$  複合酸化物においても、理論計算により予備的な評価を行い、ローンペア電子の存在による特徴的な原子配位環境や電子構造が、ドナー型欠陥を形成しやすくさせているのではないかと着想した。これまで 2 価  $\text{Sn}$  を含

有する酸化物はその合成例も少なく、電気伝導性の報告はほとんどない。そのため、本研究では成長条件を系統的に制御しながら、 $\text{SnWO}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SnMoO}_4$  といった 2 価  $\text{Sn}$  を含有する酸化物を作製し、合成条件およびドーパント添加により、その電気伝導性制御を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

PLD 成膜条件に関し、基板温度、酸素分圧、レーザーエネルギーなどの成膜条件を最適化した。薄膜が合成困難な系においては、固相反応および低温合成法によるバルクの合成を試みた。それらの電気特性制御を目的とした合成雰囲気の制御やドーパント添加薄膜を作製し、ホール効果およびゼーベック効果測定によりキャリアタイプを評価した。また、薄膜中の  $\text{Sn}$  の酸化状態を、X 線分光実験により検証した。また、完全結晶および点欠陥が存在する系の原子・電子構造を第一原理計算により予測し、2 価  $\text{Sn}$  のローンペア電子が作る原子配位環境と電気伝導性に関して考察を行った。

## 4. 研究成果

本研究では、2 価  $\text{Sn}$  周囲の局所的な原子・電子構造と電気伝導性との相関解明を目的としている。そのため、異なる結晶構造・配位環境を有する様々な 2 価  $\text{Sn}$  酸化物を作製し、その電気伝導特性との関係を精査した。これまでに作製報告はあるが電気伝導特性が未知であった  $\text{Sn}_2\text{TiO}_4$  や  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  の成膜と結晶構造および電気伝導特性の評価を行った。また、電気伝導性が報告されている  $\text{SnWO}_4$  に関する合成・評価を行い、上記の系との比較対象とした。図 1 に、 $\text{SnWO}_4$  の XRD を示す。レーザーエネルギーなどの成膜条件を最適化することで単相の薄膜が得られた。また、図 2 に示すように、薄膜結晶の面内方位は基板結晶に対し特定の方位関係にあり、エピタキシャル成長していることが確認された。このようにして作製した薄膜に対し、紫外可視分光法によるバンドギャップの測定を行った結果を図 3 に示す。バンドギャップはおよそ 2.2 eV と見積もられ、我々

が行った高精度の第一原理計算による 2.1 eV と近い値を得た .

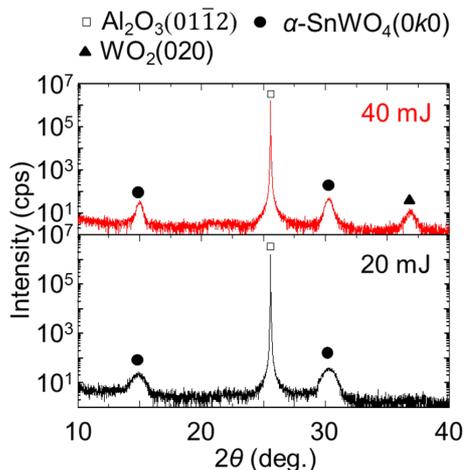


図 1 SnWO<sub>4</sub> の XRD のレーザーエネルギー依存性 .

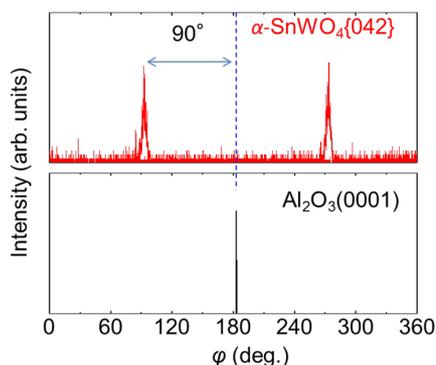


図 2 SnWO<sub>4</sub> 薄膜における 042 回折に対する XRD スキャン .

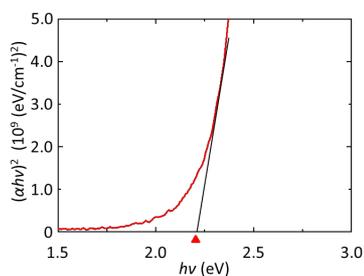


図 3 SnWO<sub>4</sub> 薄膜における Tauc プロットによるバンドギャップの評価 .

また, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> でも, 上と同様に成膜条件の最適化と物性の評価および第一原理計算による電子状態の予測を行った . 図 4 に計算により得られた SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の電子状態密度を示

す . 価電子帯上端 (VBM) 近傍のバンドは Sn-5s,p および O-2p を主成分として形成されることがわかった . これは SnO に類似した特徴的な電子構造である . また, バンド分散曲線の解析から, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> は間接遷移型のバンド構造を有し, そのバンドギャップは 2.47 eV, 直接遷移ギャップは 2.57 eV と算出された .

一方, PLD 法による SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 薄膜についての系統的な XRD 測定の結果から, 薄膜は基板上に SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(100) // Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>[010] // Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の配向関係でエピタキシャル成長していることがわかった . また, 薄膜の 2 - ピーク周辺には明瞭なフリンジ構造が観察され, 薄膜結晶面の周期性が良好であると考えられる . 図 5 には SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 薄膜の光透過率, 反射率測定の結果から算出した光吸収係数を示す . 2.5 eV 付近から吸収係数の立ち上がりが見られ, 3.0 eV 付近においては 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> と高い値が得られている . 光学バンドギャップの値は 2.5 eV(直接遷移)と見積もられ, 第一原理計算によるバンドギャップの予測値と良い一致を示した .

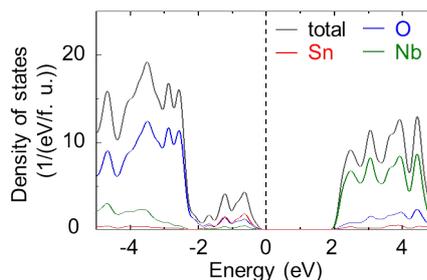


図 4 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の電子状態密度 .

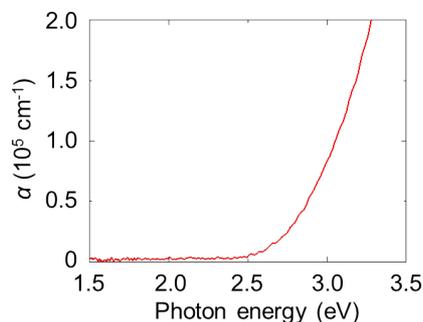


図 5 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 配向膜の吸収係数 .

## 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

S. Katayama, H. Hayashi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka

Electronic Structure and Defect Chemistry of Sn(II) Complex Oxide  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$

*J. Phys. Chem. C*, accepted (2016).

H. Hayashi, S. Katayama, R. Huang, K. Kurushima, and I. Tanaka

Selective Fabrication of n- and p-type SnO Films without Doping

*Phys. Status Solidi RRL* **9** 192 – 196 (2015).

DOI : 10.1002/pssr.201510016

S. Katayama, Y. Ogawa, H. Hayashi, F. Oba, I. Tanaka

Epitaxial growth of tin(II) niobate with a pyrochlore structure

*J. Cryst. Growth* **416** 126 – 129 (2015).

DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2015.01.033

〔学会発表〕(計 4 件)

林博之，日沼洋陽，田中功

新規二価スズ複合酸化物の系統的な第一原理計算による探索，日本金属学会秋季大会，九州大学，2015年9月18日

小河祐介，片山翔太，林博之，大場史康，田中功

Sn(II)複合酸化物 $\alpha\text{-SnWO}_4$  薄膜の作製，日本金属学会秋季大会，名古屋大学，2014年9月26日

片山翔太，小河祐介，林博之，大場史康，田中功

二価スズ複合酸化物  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  の電子状態と光学特性，名古屋大学，2014年9月26日

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

林 博之 (HAYASHI Hiroyuki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50727419

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし