

令和 4 年 9 月 4 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22472

研究課題名（和文）新規p型酸化物開発に向けたSn²⁺系パイロクロアにおける酸素欠陥量制御と正孔生成

研究課題名（英文）Control of oxygen vacancy formations and hole generation for new p-type divalent tin oxides.

研究代表者

三溝 朱音 (Samizo, Akane)

東京理科大学・先進工学部マテリアル創成工学科・助教

研究者番号：00876047

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究ではp型Sn₂M₂O₇における酸素欠陥生成を調べた。Sn₂M₂O₇はSn₄O四面体とM₆O八面体の部分構造から成るが、酸素欠陥は主にSn₄O四面体で生じていることを示した。また、Sn₂Ta₂O₇ではTa₆O側で構造歪みを許容するためSn₄O四面体構造が維持される一方で、Sn₂Nb₂O₇ではNb₆O八面体が堅牢でSn₄O四面体に欠陥が生じることを明らかとした。このような欠陥生成の違いはNbとTaの有効核電荷Z_{eff}の違いに起因すると考えられ、これらの結果はより高いZ_{eff}を持つSbやBi元素をMサイトに選択することで高い正孔生成効率を実現できるものと期待されることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人体に有害な紫外光を用いて発電する透明太陽電池など、革新的なデバイスの創成に向けて、新規p型酸化物材料の開発が必要である。近年、軌道半径の大きなSn 5s軌道が正孔の伝導経路となるSn²⁺酸化物が新規p型酸化物として着目されているが、酸化分解を防ぐために還元雰囲気で焼成する必要があり、酸素欠陥生成に伴い生成する電子により電荷補償が生じ、正孔濃度を低下させることが課題であった。その中で、本研究は酸素欠陥生成を低減させるための物質設計指針を提供するものである。

研究成果の概要（英文）：Sn₂M₂O₇ (M=Nb, Ta) is a promising material for p-type oxide semiconductors. In the previous work, It was revealed that the hole-generation efficiency of Sn₂Nb₂O₇ was an order of magnitude lower than that of Sn₂Ta₂O₇. In this study, the crystal structures of Sn₂M₂O₇ (M=Nb, Ta), composed of B₆ octahedra and Sn₄O tetrahedra, were investigated using X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction to clarify the origin of the difference of hole-generation efficiency. A detailed investigation of the local and global crystal structures indicated a larger amount of disorder in the Sn₄O tetrahedra in Sn₂Nb₂O₇ compared to Sn₂Ta₂O₇; disorder in the B₆ octahedra occurred only in Sn₂Ta₂O₇. This study indicates that an appropriate selection of the B-site element is vital for suppressing defect and disorder formation in Sn₄O tetrahedra, and subsequently improving the hole-carrier-generation efficiency.

研究分野：無機材料工学

キーワード：p型酸化物半導体 Sn²⁺酸化物 構造解析

1. 研究開始当初の背景

ITO(酸化インジウムスズ)などのn型酸化物半導体がディスプレイの透明電極等に利用され普及する一方で、p型半導体は実用化に至っていない。優れたp型酸化物とのpn接合が可能となれば、人体に有害な紫外光を用いて発電する酸化物太陽電池など、革新的な新規デバイスの創生に繋がると期待される。 Sn^{2+} 酸化物は、軌道半径の大きく等方的な電子密度分布を有する $\text{Sn} 5s$ 軌道が価電子帯上端を構成し、高い正孔移動度が期待されることから近年注目を集めている材料群である^[1]。実際に、 SnO 薄膜では $21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という実用水準の正孔移動度が達成されている^[2]。しかし SnO は単純酸化物であるため、正孔の導入は Sn 欠損(V_{Sn}'')により行われる。 V_{Sn}'' 生成は正孔移動度低下の要因となることから、正孔濃度を高めることが難しく、応用はトランジスタ等に限られていた。太陽電池など幅広い応用を可能とするには、新たな材料探索が必要である。

2. 研究の目的

そこで申請者は正孔の移動経路(Sn)と正孔生成源を分離可能な三元系 Sn^{2+} 酸化物の中から材料探索を行い、パイロクロア酸化物 $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ に着目した(図1)。パイロクロア酸化物は、組成の自由度が高く、格子内に異種元素を許容しやすい。特に $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)は、一部の Sn^{2+} が酸化し Sn^{4+} となり、 M^{5+} サイトに置換する。そのため、 Sn^{4+} 置換欠陥(Sn'_{M})が存在することが知られている^[3]。 Sn'_{M} は正孔生成に寄与する欠陥である。これまでの研究では、固相反応法により作製した試

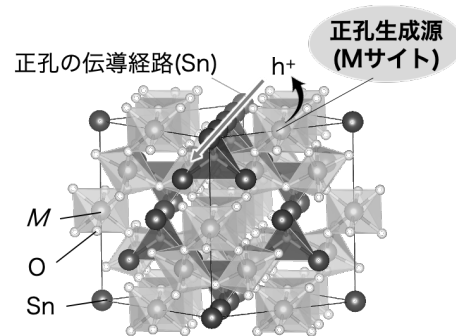


図1 $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)の結晶構造

料を熱処理し、その時の酸素分圧と温度制御を行うことで Sn'_{M} の生成量を増加させ、正味の正孔濃度を高めた。その結果、 $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)においてp型伝導性の発現に初めて成功した^[4]。しかし、p型試料においても電子生成源となる V_{O} が多量に存在し、正味の正孔濃度を大きく減少させていることがわかった。さらに、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ は $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ と比較して同等なアクセプター濃度にも関わらずキャリア濃度が約1/6であり、正孔生成効率低く、特に多量の V_{O} 生成が生じている可能性が示された^[5]。今後薄膜化など実用に向けた応用展開を考えると、より容易な正孔濃度制御が求められるため、 V_{O} 生成の抑制が要となる。そこで本研究では V_{O} 生成抑制のための材料設計指針の確立を目指し、まずは $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の局所構造変化や欠陥生成量の傾向を調べ、 V_{O} 生成量が異なる起源を明らかにした。さらに、その知見を元に材料設計指針を構築し、新規組成で正孔生成効率の高い $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ を合成することを試みた。パイロクロア酸化物は組成に対する自由度が高く、多彩な機能発現の可能性を秘めている材料である。しかし構造欠陥生成の制御が困難で、多くの機能は眠ったままであった。本研究は組成と欠陥量の相関に初めて着目し、欠陥量制御による機能発現を目指すものである。

3. 研究の方法

局所構造変化及び欠陥生成量評価はX線回折及び拡張X線吸収端微細構造(EXAFS)を用いて調べた。EXAFSは高エネルギー加速器研究機構のBL9-C及びNW-10A^[6]にて透過法で行なった。 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ^[4]は固相反応法で作製し、新規組成の $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ については水熱合成法での合成を試みた。

4. 研究成果

$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の Rietveld 解析結果を図 2 に示す。 $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ は SnO_4 四面体と MO_6 八面体により成るが、 Sn^{2+} は MO_6 八面体が連結した構造の骨格の空隙の間に広く分布して存在し局所的に乱雑性が高まること、特に $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では Sn^{2+} の分布が顕著に広いことがわかった。さらに、放射光を用いた分析である EXAFS により局所構造を調べた(図 3)。 $R=1.6 \text{ \AA}$ の Sn-O の結合に起因するピークの強度は $x=0.0$ の時に低く、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 中には $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ と比較して多量の V_O 生成が生じていることがわかった。また、 $2.8\text{--}3.4 \text{ \AA}$ に見られる第二配位子圏のピークに着目すると、ピーク位置が異なり $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ と比較して強度が低い、これは Sn サイトの乱雑性の高まりを反映したものと考えられ、Rietveld 解析の結果と一致した。先行研究では、p 型 Sn^{2+} 酸化物における電荷補償の要因となる V_O 生成は主に Sn 周辺で生じることが示されており^[7,8]、この知見を踏まえると $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ と $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ で見られたキャリア生成効

率の違いも Sn 周りの V_O 生成量に起因するものと考えられた。また、 M サイト周辺の局所構造を観察したところ、EXAFS より $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ では TaO_6 八面体で構造乱れが観察された一方で、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ では NbO_6 八面体は周期的に配列し、構造乱れが小さいことを示す結果を得た。 $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ は準安定相であり、熱力学的に安定化するためにはエントロピーを上昇させる必要がある。 Nb は Ta と比較して有効核電荷が小さい($\text{Nb}:14.1$, $\text{Ta}:20.5$)ことから、八面体構造の外側への最外殻電子の染み出しが大きくなる^[9]。 Sn^{2+} は空間的に大きな広がりを持ち孤立電子対のように働く $5s^2$ 電子を有しているが、 Nb は Sn に取り囲まれた結晶構造をもつため Nb の動きは Sn に束縛され、 NbO_6 での構造歪みが許容しにくいものと推察される。そのため、欠陥を許容できる SnO_4 四面体で多量の V_O 生成につながったものと考えられる。一方、 Sn $5s$ との相互作用の小さい TaO_6 八面体では構造乱れをある程度許容するため、 SnO_4 四面体での欠陥生成が抑制されたものと考えられた。以上より、有効核電荷の小さい Sb や Bi などの元素を M サイトに選択することが $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ の V_O 生成抑制に有効であるという知見を得た。

物質合成法としては、新規組成の $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ の作製には水熱合成法が有効である可能性が得られた。しかし、 $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ や $\text{Sn}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ の合成には至らなかった。水熱合成条件の最適化が必要であり、これは今後の課題とした。

【参考文献】

- [1] H. Kawazoe *et al.*, *MRS Bull.*, **25**, 28 (2000).
- [2] M. Minohara, A. Samizo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 1755 (2020).
- [3] L. P. Cruz *et al.*, *Acta Cryst. Sect. C*, **57**, 1001 (2001).
- [4] N. Kikuchi, A. Samizo *et al.*, *Phys. Rev. Mater.*, **1**, 021601(R) (2017).
- [5] 三溝朱音、博士論文、東理大 (2020).
- [6] M. Nomura *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **882**, 896 (2007).
- [7] M. Minohara, Y. Dobashi, N. Kikuchi, A. Samizo *et al.*, *Inorg. Chem.* **60**, 8035 (2021).
- [8] A. Samizo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **125**, 17117 (2021).
- [9] H. Usui *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 3056 (2019).

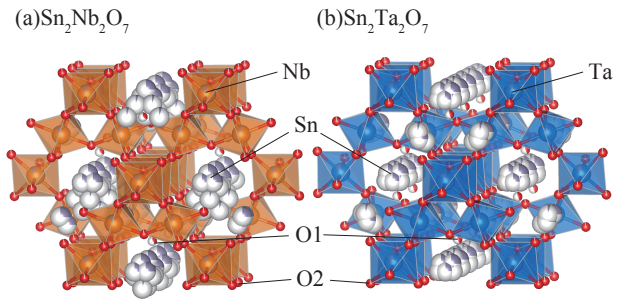


図 2. リーベルト解析により精密化した結晶構造 (a) $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

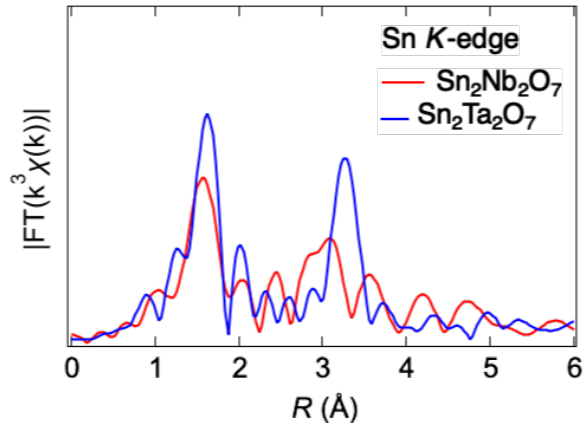


図 3. $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の Sn K-edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Samizo Akane, Minohara Makoto, Kikuchi Naoto, Bando Kyoko K., Aiura Yoshihiro, Mibu Ko, Nishio Keishi	4. 巻 125
2. 論文標題 Site-Selective Oxygen Vacancy Formation Derived from the Characteristic Crystal Structures of Sn ₂ Nb Complex Oxides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17117～17124
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c11423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 —

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 三溝朱音、菊地直人、簗原誠人、阪東恭子、相浦義弘、壬生攻、西尾圭史
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第68回春季応用物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三溝朱音、西尾圭史、菊地 直人、簗原 誠人、阪東 恭子、相浦 義弘
2. 発表標題 p型Sn ₂ M ₂ O ₇ (M=Nb, Ta)における正孔生成効率の組成依存性と酸素欠陥生成
3. 学会等名 第34回セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Samizo; M. Minohara; N. Kikuchi; K. K. Bando; Y. Aiura; K. Mibu; K. Nishio
2. 発表標題 Correlation between hole carrier generation efficiency and crystal structure of new p-type divalent tin oxides.
3. 学会等名 PACIFICHEM2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 伊藤聡、三溝朱音、他40人	4. 発行年 2021年
2. 出版社 株式会社エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 277
3. 書名 マテリアルズ・インフォマティクス 開発事例最前線	

〔産業財産権〕

〔その他〕

—

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------