Sb 及び Bi を添加した多結晶酸化スズ膜の性質

松本泰道・大前 優・佐藤栄一

(宇都宮大学 工学部 工業化学科)

(1984 年 3 月 13 日受付)

Properties of Polycrystalline Tin Oxide Films Added with Sb and Bi

Yasumichi MATSUMOTO, Masaru OMAE and, Ei-ichi SATO

(Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Engineering, Utsunomiya University
2753, Ishii-cho, Utsunomiya-shi 321)

[Received March 13, 1984]

Key-words : Tin oxide, Addition, Lattice constant, Conductivity

1. 緒 言

SnO_2 は高導電性の透明膜として In_2O_3 とともによく知られている。 SnO_2 の高い導電性については主に二つの説がある。一つの説は原料として主に塩化物が用いられていることから格子中に存在する Cl^- がドナーとして働いているとするものであり、別の説は SnO_2 が SnO_{2-x} として存在しており、その結果過剰の Sn がドナーとして働いているとするものである。出発原料として塩化物を用いていないスパッタ法¹⁾や有機酸スズを用いた熱分解法²⁾で作製された皮膜も高い導電性を有しているという報告から、後者の説が有力であり、 SnO_2 の高導電性は主に格子中の過剰 Sn に基づくといえる。

一方、 SnO_2 に Sb を添加するとその添加量が比較的小さい場合には導電性が向上することもよく知られている。Sb の添加による導電性の向上は Sb 自身が又は添加 Sb による原子価制御作用で生成した低イオン価数の Sn がドナーとして働いたためと考えられているが、いまだ明らかにされていない。本研究では Sb 及びそれと同族の Bi を SnO_2 に少量添加し、格子定数及び導電性の変化等を比較検討し、これら添加物の及ぼす機構について考察した。

2. 実験方法

SnO_2 膜の作製はスプレー法によった。すなわち SnCl_4 , SbCl_3 及び $4\text{BiNO}_3(\text{OH}) \cdot \text{BiO}(\text{OH})$ の塩酸水溶液を約 400°C に熱したパイレックスガラス上に数回吹きつけた。これを更に電気炉中、 500°C 、2 時間で熱処理した。添加した皮膜はすべて単一相のルチル構造であることを X 線より確認した。又作製した SnO_2 膜の

格子定数の決定には X 線走査速度 $2\theta/\text{min}=1^\circ/\text{min}$ で、内部標準物質として Si 粉末を用い、これを SnO_2 膜上に薄く塗布し求めた。 SnO_2 の膜厚は生成した SnO_2 の重量から計算して求め、この結果膜厚は $90\sim 400\mu\text{m}$ であった。比抵抗の温度依存性は主に直流二端子法で求めたが、これは二端子法で求めた結果が四端子法で求めた結果と一致し、両端のリードの銀と SnO_2 界面に存在する接触抵抗が無視できる程度であったからである。またゼーベック係数は両端につけたヒーターにより両方又は一方を適当な温度差 ($\sim 5^\circ\text{C}$) になるように調整して求めた。

3. 結果及び考察

図 1 は添加物量に伴う格子定数の変化を示している。

Fig. 1. Lattice constants as a function of the concentrations of additives.

格子定数 a_0 がほとんど変化していないのに対して格子定数 c_0 は Sb 添加の場合は増加し, Bi 添加の場合には減少している. Sb 及び Bi の添加の場合出発原料の水溶液には Cl^- が存在しており, このため格子定数に影響があったとしても両者の場合とも同様に影響されるはずであり, したがって図 1 に示した格子定数の変化の差異は添加した Sb 及び Bi に基づくものである. 松下ら³⁾ は高温 ($1200^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$) で作製した SnO_2 について Sb を添加すると格子定数 c_0 が添加量 15~20% で最小値を示すことを報告しており, Sb の添加による格子の縮少を強調している. しかしながら彼らの結果の一部は本研究の添加範囲 (~10 at%) で格子定数 c_0 が増加していることを明確に示しており, 本研究の結果と定性的に一致している. しかし格子定数の値はやや異なっており, これは主に焼成温度の違いによるものと考えられる.

Sb は Sn 位置に Sb^{5+} として置換するものと考えられている^{3)~5)}が, この場合 Sn^{4+} は一部が次のように Sn^{2+} あるいは Sn^{3+} に変化し, これらはドナーとして働いていると考えられている.

ここで Sb_{Sn}' , Sn_{Sn}' , Sn_{Sn}'' 及び $\text{Sn}_{\text{Sn}}^{*}$ はそれぞれ Sn 位置にある Sb^{5+} , Sn^{3+} , Sn^{2+} 及び Sn^{4+} を示している. Sn^{4+} , Sn^{3+} , Sn^{2+} 及び Sb^{5+} のイオン半径はそれぞれ 0.71 Å, 0.81 Å, 0.93 Å 及び 0.62 Å であり, 格子中で (1) 式及び (3) 式が生じているとすれば, (1) 式では格子の膨張が生じ, (3) 式ではほとんど変化がないことになる. 一方 (2) 式及び (4) 式の状態すなわち格子中に Sb^{5+} と Sn^{4+} しか存在しない状態であれば, 格子の

Fig. 2. Resistivities as a function of the concentrations of additives.

縮少が生じることになる. 図 2 で示されるように添加量に伴う比抵抗の変化から Sb のわずかな添加では導電性が増加しており, 後に述べるようにドナー濃度の増加によるものだとすれば, (2) 式や (4) 式で示される反応が生じていると考えられる. しかしながらこのように考えれば Sb 添加に伴う格子定数 a_0 の増加を説明することはできなくなる.

一方 Bi の添加の場合では Bi が格子中に Bi^{3+} として存在するか Bi^{5+} として存在するか明確でない. Bi^{3+} 及び Bi^{5+} のイオン半径はそれぞれ 0.96 Å 及び 0.74 Å であり, Bi が Bi^{3+} 又は Bi^{5+} として存在していると仮定し, Sb の場合と同様に考えて見てもいずれの場合とも

Fig. 3. Electrical conductivities as a function of T^{-1} for SnO_2 films.

Fig. 4. Seebeck coefficients as a function of T^{-1} for SnO_2 films.

Fig. 5. Activation energies as a function of the concentrations of additives.

格子定数は増大することになる。このようにSb及びBiの添加による格子定数の変化を単純な置換によって説明することはできない。

図2は添加量に伴う比抵抗の変化を示している。Biの添加の場合はSb添加の場合と異なり、添加量が5 at%以上で比抵抗が著しく増加している。図3及び図4は代表的な導電率及びゼーベック係数の温度依存性をそれぞれ示している。図5は図3及び図4から求めた活性化エネルギーの添加量に伴う変化を示している。導電率の活性化エネルギーはキャリアである伝導電子生成の活性化エネルギーと移動度の活性化エネルギーの両者を含んでいるのに対して、ゼーベック係数の活性化エネルギーは前者のみを含んでいる。図5から分かるように両者の活性化エネルギーはほぼ等しく、したがってSb及びBiを添加した SnO_2 の導電性は主に伝導電子数すなわちドナー濃度で決定されていると結論づけられる。Sb添加した SnO_2 膜の結果は既に武藤⁶⁾が報告した結果とよく一致している。

先に述べたように添加量に伴う格子定数の変化は単純にSb及びBiがSn位置に置換するだけでは説明できない。 SnO_2 の高導電性は格子間位置に存在するSn原子又はイオンがドナーとして働くことによるとも考えられている。この説が正しいとすればSbはSnと同様に格子間位置に侵入できる可能性がある。なぜならSbとSnのイオン価数が同じであればそれらのイオン半径はほとんど同程度であるからである。例えば Sb^{3+} 及び Sb^{4+} のイオン半径はそれぞれ $0.76 \text{ \AA}$ 及び $0.69 \text{ \AA}$ であり、 Sn^{3+} 及び Sn^{4+} のイオン半径とそれぞれほとんど一致している。格子間位置に侵入しているSbの幾つかはドナーとして働いているものと考えられる。一方Biのイオン半径は先に示したようにSnのイオン半径よりかなり大きい。したがってBiは格子間位置に侵入でき

Fig. 6. Arrangement in rutile structure.

ず、Sn位置に置換して存在していると考えられる。BiがSn位置に Bi^{3+} として存在すれば電気的中性の条件を満足させるため、もともと格子間に存在するSn原子又はイオンの幾つかは高イオン価数をとるようになるだろう。この結果周りの静電ポテンシャルの反発を受けSnイオンは本来のSn位置に落ち着くことになる。すなわちBiの添加は格子間位置にドナーとして存在するSn原子又はイオンの消滅をもたらし、導電率の低下と格子の縮小を引き起こすと考えられる。

ルチル構造はc軸に沿って空けきのトンネルが存在し、格子間原子又はイオンは一般にこの空けきに存在しているといわれている⁷⁾。ところがこの構造には図6に丸印で示したような位置、すなわち8面体の交差するところにも空けきが存在する。前者の空けきに格子間原子又はイオンが存在又は消滅したりすれば、 a_0 も c_0 も変化することになり、実験結果を説明できないのに対して、後者の空けきを考えれば格子定数 c_0 のみが変化することを説明できる。すなわち、 SnO_2 の格子間位置は図6で示した空けきであろうと推定される。

以上の考察は推論の域を出ないが格子間原子又はイオンを考えることにより実験結果をよりよく説明できる。

文 献

- 1) J.L. Vossen and J.J. O'Neil Jr., *RCA Rev.*, **29**, 149-53 (1968).
- 2) 川俣栄一, 神戸 哲, 大嶋建次, *応用物理*, **47**, 16-32 (1978).
- 3) 松下 徹, 山井 巖, *窯協*, **80**, 305-12 (1972).
- 4) C.A. Vincent, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 515-18 (1972).
- 5) A.F. Carroll and L.H. Slack, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1889-93 (1976).
- 6) 武藤隆二郎, 古内重正, *応用物理*, **41**, 134-42 (1972).
- 7) J.B. Goodenough, "Progress in Solid-State Chemistry, Vol.5", Pergamon (1971) p.344-46.