

酸化第二錫の構造解析

白 井 崇 溥

1 ま え が き

酸化第二錫は、透明でしかも導電性を有す珍しい物質として、かなり古くから研究され、ガラス表面や磁器表面などに、きわめて容易な方法で薄膜が形成されることが知られていた。

この酸化第二錫薄膜が良好な導電性を有するという特性が Littleton¹⁾や Mc Mastor²⁾らによって利用された。その後、不純物の添加などにより酸化第二錫薄膜の導電性の改良が Daris³⁾や Mochel⁴⁾らによってさらに進められて来た。こうして酸化第二錫薄膜は、透明金属とよばれるようになると共に、酸化インジウム等とならんで太陽電池等の透明電極として開発研究がなされてきたのであるが、こうした一連の研究の多くは、光学的性質あるいは電氣的性質を中心に行なわれたものであった⁵⁻⁷⁾。

しかし一方、伝導電子の移動度のおおきな、幅の広い伝導帯をもつという特性により、昨今ガスセンサーとしてみなおされるようになって来た。これは半導体表面へのガスの吸脱着による電気伝導度の変化を利用するものであるが、しかしそれが素子表面へのガスの吸脱着による現象であるため、経時変化等種々の点において必ずしも満足なものではなく、又未解決な事柄も数多い一方、新素材の開発という視点からも基礎的研究が切望されている。

本報告では酸化第二錫の構造解析について検討した結果を報告する。

2 面間隔と格子定数

構造解析において最初に行なわれなければならないことは、単位格子の大きさと形を決定することである。そしてある物質の結晶構造は、その物質によって生ずる回折図形を決める。即ち、単位格子の晶系と格子定数は回折線の角位置を決め、単位格子内の原子の配置は回折線の相対強度を決めるということが、構造解析における基本的原理である。

酸化第二錫の粉末回折図形を図1に示す。これをもとに回折線の角位置より面間隔及び格子定数を求めた。今結晶系のどれに属するのかを仮定しながら、よく知られた Bragg の法則及び各結晶系における面間隔の式より、各結晶系ごとに試謬法により順次解析を進める。

今正方晶系とすると、Miller 指数の自乗和(h^2+k^2)の取りうる値は 1, 2, 4, 5, 8, ……

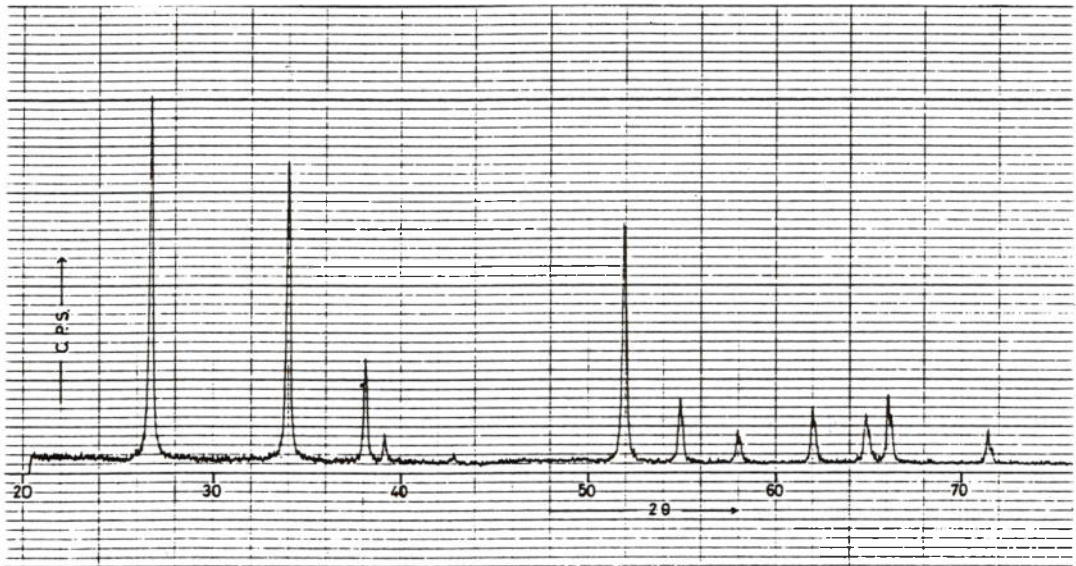


図1 粉末回折図形

であることを考慮して解析した結果を表1及び表2に示す。

一般に統計的誤差は Bragg 角が増大すると減少すると考えられるので、A 値及びC 値の値はそれぞれ、

$$A = 0,0265 \quad C = 0,0586$$

と与えられる。これから酸化第二錫は正方晶系に属することが知られる。

表1 A 値

回折線	角 位 値	Bragg 角	A 値 ($\sin^2\theta/h^2+k^2$)				
			$\sin^2\theta/2$	$\sin^2\theta/4$	$\sin^2\theta/5$	$\sin^2\theta/8$	$\sin^2\theta/10$
1	26.75	13.375	*0.0267	0.0133	0.0107	0.0066	0.0053
2	34.00	17.000	0.0427	0.0213	0.0170	0.0106	0.0085
3	38.10	19.050	0.0532	*0.0266	0.0213	0.0133	0.0106
4	39.10	19.550	0.0559	0.0279	0.0223	0.0139	0.0111
5	42.85	21.425	0.0667	0.0333	*0.0266	0.0166	0.0133
6	51.90	25.950	0.0957	0.0478	0.0382	0.0239	0.0191
7	54.90	27.450	0.1062	0.0531	0.0424	*0.0265	0.0212
8	57.95	28.975	0.1173	0.0586	0.0469	0.0293	0.0234
9	62.00	31.000	0.1326	0.0663	0.0530	0.0331	*0.0265
10	64.85	32.425	0.1437	0.0718	0.0575	0.0359	0.0287
11	66.05	33.025	0.1485	0.0742	0.0594	0.0371	0.0297
12	71.40	35.700	0.1702	0.0851	0.0681	0.0425	0.0340

この結果より $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$ として格子定数を求めると

$$a = 4,736 \text{ \AA} \quad c = 3,184 \text{ \AA}$$

と求められる。さらにこれらの結果を利用して求めた各回折線に対する面指数及び面間隔の値を表3に示す。

3 単位格子中の化学単位数

構造解析の問題において、単位格子の晶系と格子定数を決定した後の段階は、その単位格子中の原子の数を定めることである。というのは原子数は、それらの位置が決定される前にしられていなくてはならない。この数を求めるには、格子定数から計算された単位格子体積に、物質の実測された密度を掛けた値は単位格子中の全原子質量に等しいという事実が使われる。今

$$V = 71,416$$

$$\rho = 7,0$$

$$m = 150,70$$

とすると、単位格子中の化学単位数は、実験誤差範囲内で整数でなければならないことを考え合せると

$$Z = 2$$

となる。即ち、酸化第二錫は Sn 原子 2 個、O 原子 4 個より形成されていることが知られる。

又一般に単位格子内にある原子はその単位格子に属するが、格子面にあるものは 2 個の単位格子に属し、さらに格子点にあるものは 8 個の単位格子に属することを考えあわせるならば、Sn 原子は格子点と単位格子内に、又 O 原子は格子面に 2 個、単位格子内に 2 個配置されるの

表 3 面指数及び面間隔

回折線	面 指 数	面 間 隔
1	(110)	3.348
2	(101)	2.642
3	(200)	2.368
4	(111)	2.307
5	(210)	2.118
6	(211)	1.763
7	(220)	1.674
8	(002)	1.592
9	(310)	1.497
10	(112)	1.437
11	(301)	1.414
12	(202)	1.321

表 2 C 値

回折線	C 値 ($\{\sin^2\theta - A(k^2 + l^2)\} / l^2$)						
	$\sin^2\theta - A$	$\sin^2\theta - 2A$	$\sin^2\theta - 5A$	$\sin^2\theta / 4$	$(\sin^2\theta - 2A) / 4$	$(\sin^2\theta - 4A) / 4$	$\sin^2\theta - 9A$
1	0.0270	0.0005	-0.0789	0.0133	0.0001	-0.0131	-0.1849
2	*0.0589	0.0324	-0.0470	0.0213	0.0081	-0.0051	-0.1530
3	0.0800	0.0535	-0.0259	0.0266	0.0133	-0.0001	-0.1319
4	0.0854	*0.0589	-0.0205	0.0280	0.0147	0.0014	-0.1265
5	0.1069	0.0804	0.0009	0.0333	0.0201	0.0068	-0.1050
6	0.1649	0.1384	*0.0589	0.0478	0.0346	0.0213	-0.0470
7	0.1859	0.1594	0.0799	0.0531	0.0398	0.0266	-0.0260
8	0.2081	0.1816	0.1021	*0.0586	0.0454	0.0321	-0.0038
9	0.2387	0.2122	0.1327	0.0663	0.0530	0.0398	0.0267
10	0.2610	0.2345	0.1550	0.0718	*0.0586	0.0453	0.0490
11	0.2705	0.2440	0.1645	0.0742	0.0610	0.0477	*0.0585
12	0.3140	0.2875	0.2080	0.0851	0.0718	*0.0586	0.1020

が合理的なようである。

4 原子座標パラメーター

格子定数の決定及び化学単位数の決定につづいておこなわれるべき系統的構造決定法の段階は、回折スペクトルの特色を統計的に観察して、その系統的消滅と消滅則とをくらべ合わせ、結晶に対応する空間群を見つけ出すということになる。さらに結晶に対する空間群が決定されると、単位格子に含まれる各種の原子をこの空間群の対称様式にしたがって配列することが出来る。

今回折スペクトル (*hkl*) を見渡すと (101), (200), (002), (301), (202) などが現われているのに対し (100), (102), (201), (300) などが消滅している。

こうした観測ともっともよく適合する空間群の消滅則を調べることにより、単純格子中に2個の Sn 原子と4個の O 原子とを配置する構造であることが知られる。

即ち、Sn 原子の二重同価位置として

$$2 \text{ Sn} : 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

又 O 原子の四重同価位置として

$$4 \text{ O} : xx0, \bar{x}\bar{x}0$$

$$\frac{1}{2} + x \frac{1}{2} - x \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x \frac{1}{2} + x \frac{1}{2}$$

と配列することができる。

この配列は、1個の Sn 原子のまわりに6個の O 原子が配位し、1個の O 原子のまわりに3個の Sn 原子が配位することになる。

表4 相対積分強度の実測値

回折線	実測強度	強度比
1	19.75	100
2	16.15	81.7
3	5.65	28.6
4	1.70	8.6
5	0.60	3.0
6	12.80	64.8
7	3.45	17.4
8	1.75	8.8
9	3.00	15.1
10	2.65	13.4
11	3.70	18.7
12	1.85	9.3

表5 酸化第二錫の諸定数

回折線	$\sin\theta/\lambda$	原子散乱因子 (Sn)	原子散乱因子 (O)	多重度因子	Lorentz 偏光因子	構造因子 $ F ^2$
1	0.150	43.30	6.482	4	34.526	8029
2	0.189	40.85	5.820	8	20.640	5442
3	0.211	39.55	5.453	4	16.080	3887
4	0.217	39.21	5.355	8	13.483	358
5	0.236	38.14	5.043	8	12.378	147
6	0.283	35.65	4.338	16	8.019	5751
7	0.298	34.88	4.122	4	7.056	6140
8	0.314	34.11	3.925	2	6.242	5786
9	0.334	33.16	3.684	8	5.367	3842
10	0.347	32.55	3.528	8	4.864	4453
11	0.353	32.28	3.463	8	4.677	5855
12	0.378	31.20	3.222	8	3.984	3689

さて上記の座標位置に2個の Sn 原子と4個のO原子を配位する構造は、構造因子中に1個の原子位置変数だけを含む原子配列である。したがって回折図形の強度分布の特色から、O原子位置を決定すること、即ち原子位置変数を相対積分強度の式より求めることが出来る。

尚、相対積分強度に影響する因子としては、原子散乱因子、多重度因子、Lorentz 偏光因子、構造因子、吸収因子、温度因子等が考えられるが、回折角があまり違わない場合の相対積分強度は多重度因子によってほとんど決められること、及び吸収因子と温度因子は反射角に依存し、しかも、角の大きさに対するおのの効果は反対である。即ち、近似的に互いにうち消し合うので、回折線の相対積分強度の比較が、回折角の値がそれほど大きく違わない回折線について行なわれる時には、吸収因子と温度因子は一般に無視しても差し支えない。

従って (110) 対 (101) の相対積分強度の比を100対81として座標パラメーターを求めると

$$x = 0,3053$$

となる。尚、この値を使用して求めた原子散乱因子、多

表6 相対積分強度の理論値

回折線	相対積分強度 ×10 ⁶	強度比
1	1,108	100
2	0,898	81,0
3	0,250	22,5
4	0,038	3,4
5	0,014	1,2
6	0,737	66,5
7	0,173	15,6
8	0,072	6,4
9	0,164	14,8
10	0,173	15,6
11	0,219	19,7
12	0,117	10,5

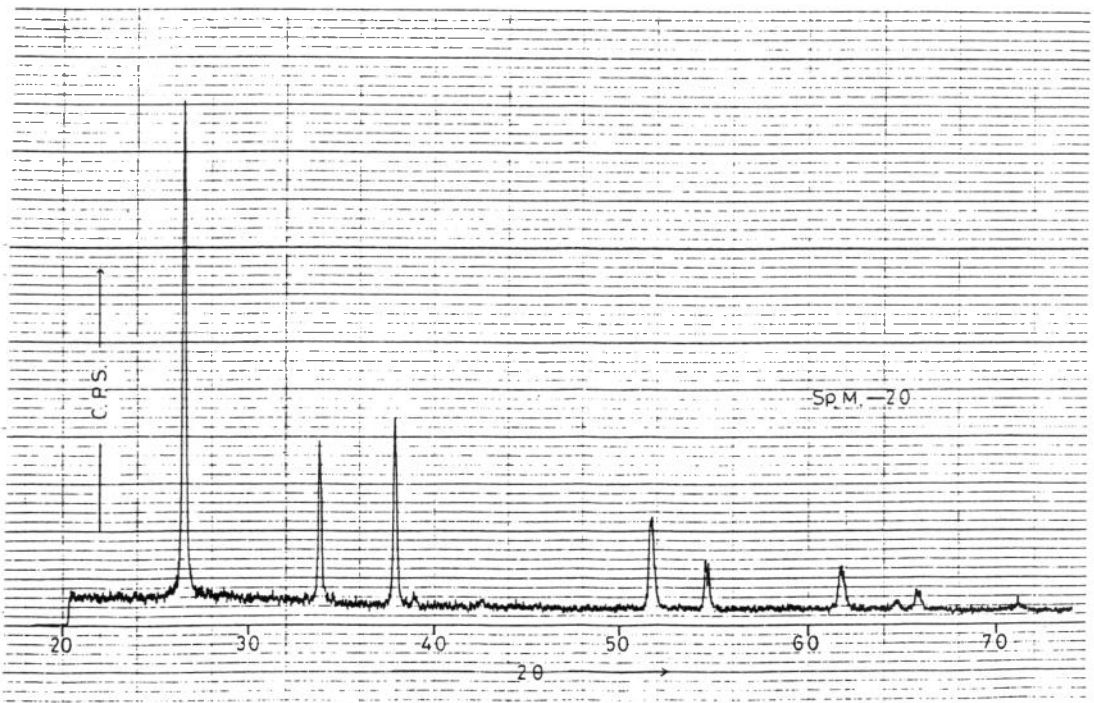


図2 酸化第二錫薄膜の回折図形

重度因子, Lorentz 偏光因子, 構造因子等の数値を表5に示すと共に, さらにそれらの諸定数を用いて求めた相対積分強度及びその強度比を表6に示す。これらの数値は実測した強度分布の特色とかなりよい一致を示している。

又, さらに自動車排気ガス測定用ガスセンサーとして検討している酸化第二錫薄膜の回折図形を図2に示した。この薄膜の回折図形と図1に示した粉末の回折図形とを比較してみると, 酸化第二錫の特徴と考えられる代表的な回折線である(101), (211)を初めとして全体的に相対積分強度が減少しているのに対し(200)は逆に相対積分強度が増加している。

こうしたことの原因としてはいろいろと考えられうるが, 特に薄膜形成に使用した基板の影響が大きいと考えられる。したがってこの酸化第二錫薄膜は, 少なくともある特定な方向に配向された結晶性の膜であると考えられよう。

5 あ と が き

本論においては, 酸化第二錫の結晶構造について解析しましたが, 酸化第二錫の導電性が酸化第二錫の結晶構造に依存することが推測されますので, 今後さらにガスセンサーとしての酸化第二錫薄膜の特性を結晶構造の立場から検討を進めて行きたいと考えている。

最後に, 本論を初めとして現在進めている一連の研究に対し, 身に余る御指導を賜りました京都大学・工学部・電子工学科の西野茂弘博士に厚くお礼申し上げますと共に, いろいろと御援助いただきました中部大学・工業物理学科の河合吉文先生に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) J.T. Littleton : U. S. Patent 2118795 (1938)
- 2) H.A. Mc Mastter : U. S. Patent 2429420 (1947)
- 3) J.K. Darrs : U. S. patent 2564677 (1951)
- 4) J.M. Mochel : U. S. Patent 2564706 (1951)
- 5) R.E. Aitchison : Aust. J. Appl. Sci 5 (1954) 10
- 6) K. Ishiguro et al : J. phys. Soc. Japan 13 (1958) 296
- 7) T. Arai : J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 916