

ニオブドーピング型酸化チタンがもつ高伝導性の理論研究

(東大院・工) 未永貴洋 神坂英幸 山下晃一

1. 目的

透明導電膜の代替原料として期待されるニオブドーピング型酸化チタンの高導電性を、第一原理計算を用いて理論的に解明する。

2. 背景

近年透明導電膜の需要が急激に伸びてきており、その用途は液晶テレビ・プラズマテレビのフラットパネルディスプレイや太陽電池パネルが大半を占めている。しかし、これまでの透明導電膜の材料であったITO (Indium Tin Oxide : スズドーピング型酸化インジウム) にはある問題がある。ITOの原料であるインジウムはレアメタルの一種であり、クラーク数が $1 \times 10^{-5}\%$ と地球上の存在量が非常に少ない物質であり、また世界供給の5割強を中国が占めていることも手伝って、価格高騰が起きているのである。そのため産業の発展に多大なる影響を与えかねない状況となっている。安定した透明導電膜の供給のために、透明導電膜の代替物質の開発が必要不可欠となっている。

3. 実験分野における開発状況

ITOに代わる材料としてTNO (Titanium Niobium Oxide : TiO_2 に Nb をドーピングしたもの) が開発されている。TNOはITOに匹敵する透明性・導電性を有しているうえに、TNOの主な金属成分であるTiはクラーク数が0.46%と地球上に豊富に存在するため、ITOの代替物質として期待されている。TNOは導電性・透明性に問題ないが、Si基板上に膜を作成すると導電性が落ちてしまうなどの問題が残っている。現在のところTNOの微視的な構造は解明されていないため、

本格的な実用化に向けた改良のための指針が不明瞭となっているのである。

4. モデル設計

アナターゼ型酸化チタンの基本単位格子を元に、3方向それぞれの格子定数を2倍した純粋アナターゼ8倍セル $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ を作成し、そのTiサイトの1つをNbで置換し、Nbのドーピング率を6.25%としたものをTNOのモデルとして用いた。

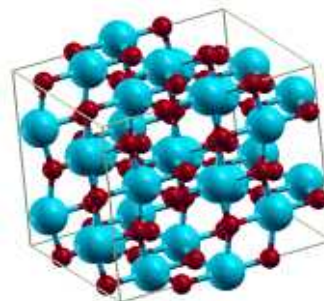


図 アナターゼ8倍セル

5. 計算手法

密度汎関数を用いた第一原理計算を行った。汎関数としてPW91型を用い、また内殻電子の効果はウルトラソフト型擬ポテンシャル(USPP)で記述し、原子化電子の波動関数は平面波基底を用い、カットオフには396.0eVを用いている。

6. 結果・考察

・結晶構造

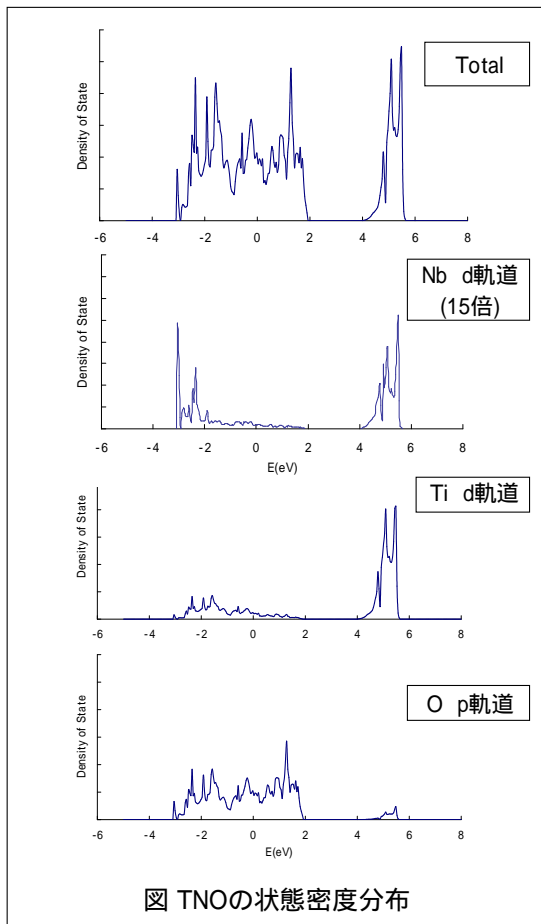
Nbをドーピングすることで、結晶の格子定数の値が増加した。これはTiイオンとNbイオンとの大きさの差によるものと考えられる。この際のNbドーピングによる格子定数の変化はFurubayashiの実験¹とよく対応がつく結果であり、TNOのモデルの妥当性を確かめることができた。

表 アナターゼと TNO の結晶構造

| | anatase | TNO | TNO(Exp. ¹) |
|-----------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| a () | 7.564 | 7.647 | 7.596 |
| c () | 9.502 | 9.560 | 9.561 |
| イオン半径() (Shannon) | Ti (4 価) 0.61 | Nb (5 価) 0.64 | |

・状態密度

状態密度分布を比較すると、バンドギャップ間に不純物準位は生成していないことがわかる。また、部分状態密度分布を見ると、Nb の d 軌道の状態密度は導電帯の部分に表れていることがわかる。実験²において、Nb のドーピングによる不純物準位と導電帯の底のバンドとのエネルギーギャップは1meVであるということがわかっているが、このエネルギーギャップが非常に小さなものであるせいか、うまく再現できていない。



・有効質量

電子の有効質量は、アナターゼと TNO との間にほとんど変化がなく、Nb のドーピングによる影響はほとんどないことがわかった。しかし、アナターゼの有効質量について実験値と計算値とを比較すると、有効質量には異方性があるということがわかった。z 軸方向における有効質量が重いということがわかったため、異方性を考慮して膜を生成すると、高い導電性を有する TNO 膜が生成されると推測される。また酸素欠陥を格子中に導入することで有効質量の値に変化があることがわかった。

7. 結論

実験結果との比較により、結晶格子の膨らみ具合が一致することから、TNO モデルは妥当であるといえる。また、TNO における有効質量に影響を及ぼす要素として、酸素欠陥と異方性が重要である。

8. 今後の展望

TNO モデルの改良による酸素欠陥の導電性に与える影響・ニオブドーピングと酸素欠陥の両方を結晶に取り入れた場合の相互作用、伝導計算ソフトを用いた伝導機構の解明を行っていく。

9. 参考文献

- 1) Y. Furubayashi et al. Appl. Phys. Lett. **86**, 252101(2005)
- 2) D. D. Muli et al. J. Phys. Chem. Sol. **65**, 1181(2004)
- 3) H. Tang et al. J. Appl. Phys. **75**, 2042(1994)