

金属ドーピング型酸化チタンにおける高導電性の理論研究

(東大院・工) ○末永 貴洋, 神坂 英幸, 中村 恒夫, 山下 晃一

1. 目的

透明電極の原料である ITO の代替材料として期待される金属ドーピング型酸化チタンについて第一原理計算を用いて設計し、その微視的な構造を解明する。本研究ではドーパントをニオブとした場合と、ドーパントをタングステンとした場合に焦点をあて、高導電性のメカニズムを解明していく。

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 : In_2O_3 に Sn をドーピングしたもの) 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るため、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、価格が高騰してきているのである。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おり、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。現在 ITO の代替物質として、地殻中に豊富に存在するチタンを原料とする、ニオブドーピング型酸化チタンやタンタルドーピング型酸化チタンなどが開発されている^{1,2} が、その微視的な機構は明らかになっていない。

3. 計算手法

ドーピング型のモデルを作成するために、まずはアナターゼ型酸化チタンのユニットセル Ti_2O_4 を a, b, c 軸方向の格子定数をそれぞれ 2 倍大きくした 8 倍セル $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ を準備する。この 8 倍セルにおいて、1 つのチタンサイトをドーパントと置換した M_{Ti} セル、2 つのチタンサイトをドーパントと置換した 2M_{Ti} セル、1 つのチタンサイトをドーパントと置換し、さらに酸素欠陥を 1 つ導入した $\text{M}_{\text{Ti}}\text{-Vo}$ セル、1 つのチタンサイトをドーパントと置換し、さらに酸素欠陥を 2 つ導入した $\text{M}_{\text{Ti}}\text{-2Vo}$ セル、2 つのチタンサイトをドーパントと置換し、さらに酸素欠陥を 1 つ導入した $2\text{M}_{\text{Ti}}\text{-Vo}$ セルの 5 つのモデルを準備した。それぞれ対称性の異なる構造が 1 種類、5 種類、9 種類、104 種類、49 種類存在する。

計算条件としては、価電子はコーンシャム軌道を用いた平面波基底で記述した。GGA レベルの DFT 計算の汎関数には PW91 を用いた。内核電子には Vanderbilt ウルトラソフト型擬ポテンシャル³で記述した。ブリルアンゾーンには Monkhorst-Pack の特殊点法による k 点サンプリングを用い、テトラヒドロロン法をブロッホ補正に用いた。

4. 結果・考察

それぞれのセルについて構造最適化計算をしたうえで全エネルギーを比較したところ、ニオブをドーパントとしたときと、タングステンをドーパントとしたときで酸素欠陥を導入したセルにおいて違いが表れた。とくに $M_{Ti}-2Vo$ セルと $2M_{Ti}-Vo$ セルについて違いが顕著に表れ、ニオブをドーパントとしたときは、ドーパントと酸素欠陥の相互作用がやや斥力的な傾向を見せたのに対し、タングステンをドーパントとしたときは、ドーパントと酸素欠陥が近接しているときに他の構造と比較して $0.8\sim 1.2\text{eV}$ 安定な構造が表れた。 $W_{Ti}-2Vo$ セルと $2W_{Ti}-Vo$ セルにおける、タングステンと酸素欠陥が強く相互作用することでエネルギー的に安定化された構造についてのバンド構造を調べたところ、どちらもバンドギャップ間に不純物準位が存在することがわかった。この結果より、タングステンをドーパントとしたときのアナターゼが透明性を有しないことへの説明ができる。またタングステンからのドナー電子がバンドギャップ間に存在する不純物準位にトラップされることが、高導電性を有しないことに繋がる。そしてニオブをドーパントとしたときはニオブ同士が近接していないときにエネルギー的に安定となることと、酸素欠陥を導入していないモデルにおいてはニオブとタングステンの違いが表れなかったことから、透明導電性を示すために重要な要素は、酸素欠陥との弱い相互作用であると推測される。

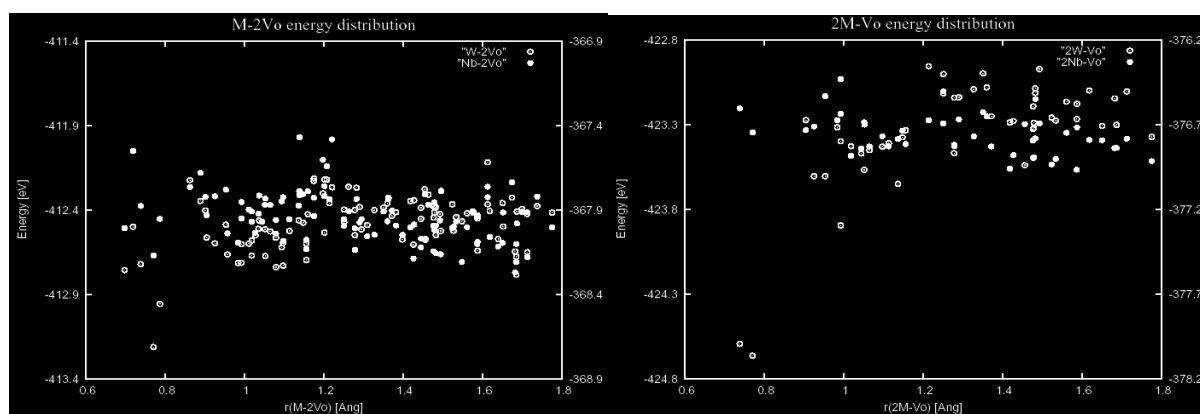


図1 $M_{Ti}-2Vo$ セル(左)と $2M_{Ti}-Vo$ セル(右)の構造サンプリング結果

5. まとめ

ニオブドーパ型アナターゼとタングステンドーパ型アナターゼの構造・電子状態の違いを議論するために、5つのモデルについて第一原理計算を行った。すると $M-2Vo$ モデル、 $2M-Vo$ モデルにおいてニオブとタングステンの間に決定的な差が現れた。とくにタングステンと酸素欠陥が近接しているときに、他の構造に比べて際立って安定な構造があるということがわかった。そしてこれらの構造はバンドギャップ間に不純物準位を有する。一方ニオブをドーパントとしたときはこのような安定構造は存在しなかった。以上より、透明導電性を有するために必要な条件は、ドーパント同士が近接せず、酸素欠陥と弱い相互作用をもつことであるといえる。

6. 参考文献

1. Y. Furubayashi et al, Appl. Phys. Lett. 86, 252101 (2005).
2. T. Hitosugi et al, J. J. Appl. Phys. 44, 34, L1063 (2005)
3. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990)