

3P096

## フッ素置換および格子間リチウムを含む アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 系の第一原理計算

(東大工) ○神坂英幸・山下晃一

### 【序】

Nb ドープされたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 薄膜 (Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>; TNO)は、高い可視光透過性と電気伝導性をもち[1,2]、低コストかつ安全な透明電極材料(Transparent Conducting Oxide; TCO)として期待されている。我々はこれまでに、この物質の微視的構造や化学量論比が与える影響を、計算化学の立場から議論してきた[3,4]。

現在は上記を発展させ、フッ素による酸素置換および格子間リチウムを含むアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 系の研究に取り組んでいる。フッ素を利用した TCO は、既に SnO<sub>2</sub> 系や ZnO 系で報告がある。LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は低温で超伝導を発現することが実験的に知られており、Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> 系の研究は基礎科学の点からも興味深い。これらの系では、ドープする原子の価数だけに注目すると、Nb ドープ系と同様の電子キャリア放出が期待される。しかし実験によると、どちらの場合も活性化率が低い値に留まっており、何らかのキャリア補償機構が存在している。Li らの研究によると、フッ素ドープした TiO<sub>2</sub> には不純物準位が生成しており、これは単純に酸素置換した構造の計算では現れない[5]。

これまでに我々は、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> に W 原子をドープした場合には、酸素欠損と W 原子が複合体を生成し、電子補足準位が生成されることを明らかにした[4]。そこでフッ素ドープ系および格子間リチウムを含む系においても、同様の複合体生成が起きていないか研究することとした。

### 【計算手法】

周期境界条件を持つアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の 8 倍セル(Ti<sub>16</sub>O<sub>32</sub>)に対して、単一のフッ素(Fo)および格子間リチウム(Li)を導入し、その構造や電子状態を計算することとした。またドーパント間の相互作用や酸素欠陥の影響を調べるため、同じセルに二つのドーパントを加えた系(2Fo および 2Li)や酸素欠損も入れた系(Fo-Vo および Li-Vo)も計算した。更に三体複合体について探索するため、ドーパント 2 つと酸素欠陥 1 つを含めた系(2Fo-Vo および 2Li-Vo)および、フッ素 2 つと酸素欠陥 1 つを含めた系(Fo-2Vo)を計算した。

3 つのドーパントを 8 倍セルに配置する組み合わせは 100 以上の数になる。3 体複合体については、以下で定義される距離パラメータ  $r$  を基準に、ドーパントが密集する 15 個の配置について行った。いずれの場合も単位セルがもつ対称性を考慮し、独立な構造のみ計算した。

$$r^{-1} = r_{12}^{-1} + r_{23}^{-1} + r_{31}^{-1} \quad (r_{12} \text{ 等は各ドーパント間の距離})$$

電子状態計算は、密度汎関数(Density Functional Theory; DFT)に基づく第一原理バンド計算の手法を用いることとし、汎関数には PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 型を選択した。内殻電子の影響は PAW (Projector Augmented Wavefunction)型擬ポテンシャル関数で扱い、価電子の電子密度を与える Kohn-Sham 軌道をカットオフエネルギー  $R_y$  の平面波基底で展開した。ブリルアン域のサンプリングには Monkhorst-Pack 法を  $4 \times 4 \times 4$  で適用した。全ての計算はソフトウェアパッケージ VASP

(Vienna Abinitio Simulation Package)バージョン 4.6 を用いて行った。

### 【結果と考察】

最適化の結果得られた構造を図 1、図 2 に示す。図 1 のフッ素置換型では、酸素がフッ素に置き換わっている以外、際だった構造変形は見られない。この構造の電子状態密度(Density of States; DOS)を Kohn-Sham 軌道エネルギーから近似的にプロットすると、バンドギャップ間に新たな準位は見られず、伝導帯に電子が放出されている。この結果は Li らの先行研究[5]とよく一致している。次に格子間リチウムを含んだ構造を図 2 に示す。Li 原子は稜共有した Ti 原子 8 面体の隙間に位置している。この系については Olson らによる力場関数を使った先行研究[6]があり、そこでは隙間のほぼ中央に Li 原子が位置している。我々の DFT による結果では、Li 原子が c 軸上の酸素原子一つに接近している。

図 3 には、計算した Fo-Vo 周期セルの全エネルギーをフッ素-酸素欠陥の距離の関数として示した。図から Fo と Vo が斥力的に相互作用するのが解る。同様の図を Li-Vo, 2Fo-Vo, 2Li-Vo および Fo-2Vo について作成すると、いずれの場合も斥力的に相互作用しており、今回の計算で考慮した範囲では、安定な複合体生成が見られない。

今回の計算結果は、フッ素ドーブ型および格子間リチウムでのキャリア補償機構は W ドープの場合と異なっており、その理解により広範な構造サンプリングや高度な電子状態計算が必要なことを示唆している。

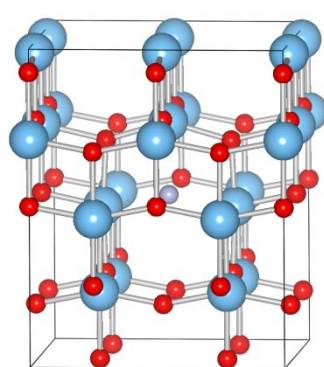


図 1 最適化された Fo 構造。  
中央の薄い紫がフッ素原子。  
赤は酸素、水色はチタン。

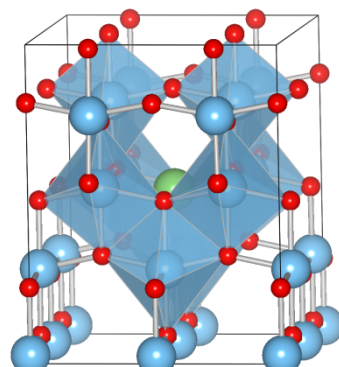


図 2 最適化された Li<sub>i</sub> 構造。  
中央の緑が Li 原子、Ti 原子を  
中心とする 8 面体を水色で表  
現した。

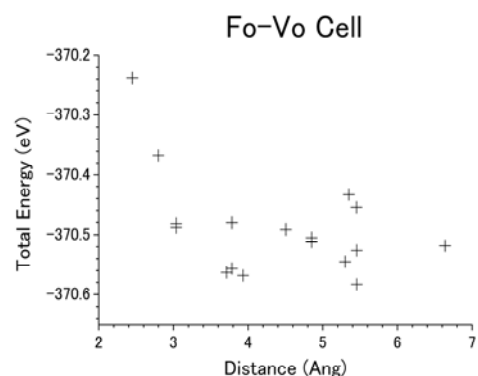


図 3 フッ素-酸素欠損距離の関数として  
プロットした Fo-Vo セルのエネルギー

### 【参考文献】

- [1] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
- [2] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 212106 (2007).
- [3] H. Kamisaka, T. Hitosugi, T. Suenaga, T. Hasegawa and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **131**, 034702 (2009).
- [4] H. Kamisaka, T. Suenaga, H. Nakamura, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* (accepted).
- [5] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, *J. Sol. Stat. Chem.* **178**, 3293 (2005).
- [6] C. L. Olson, J. Nelson, M. S. Islam, *J. Phys. Chem B* **110**, 9995 (2006).