

## 新規透明電極材料 TNO の第一原理計算: ルチル構造でのキャリア補償機構

(東大工) ○神坂 英幸、山下 晃一

TiO<sub>2</sub>は安価かつ透明な半導体であり、強い光触媒活性を示す。これに加え2005年には、6% Nb ドープしたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> (Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>; TNO)に、高い透明性と伝導性が見出された。現在用いられている透明電極材料、酸化インジウムスズ(ITO)は、母物質にレアアトムであるインジウムを含む。TNO の性能は ITO に匹敵しており、TNO は資源枯渇の恐れがない新規透明電極材料として、活発な研究開発が進められている<sup>1</sup>。

しかし TNO が持つ電気伝導機構には、今なお不明な点が多い。TNO の結晶構造を、アナターゼ型からルチル型に変更すると (ルチル型 TNO)、低キャリア濃度となって高伝導性が発現しない。TNO 系の伝導機構には、化学量論比も影響している。TNO の伝導性発現には、強い還元的雰囲気が必要なこと、作成後の性能は、O<sub>2</sub> ガスもしくは H<sub>2</sub> ガスを使ったアニール処理によって可逆的に変化することから、格子間酸素(O<sub>i</sub>)や酸素欠損の関与が覗かれる。

これまでに我々は、TNO の XPS 測定結果を、格子間酸素(O<sub>i</sub>)や酸素欠損(V<sub>o</sub>)と Nb ドープとの相互作用によって説明した<sup>2</sup>。W ドープしたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> のキャリア補償機構を、Nb<sub>Ti</sub> と V<sub>o</sub> からなる複合構造であることを示し<sup>3</sup>、TNO 中の O<sub>i</sub> がルチル構造とアナターゼ構造で、ほぼ共通の性質を持つことを明らかにした<sup>4</sup>。その際、ドープした結晶構造に対し、安定複合体を網羅的かつ系統的に探索する計算機プログラムを開発した。

今回の研究では、開発した手法を使って、アナターゼ型 TNO とルチル型 TNO の違いを調べた。計算手法には GGA+U 法を用い、PW91 汎関数と +U(Ti 3d) = 3.0 eV, +U(Nb 4d) = 4.0 eV を組み合わせた。格子定数には、実験値を用いた。

その結果、ルチル型では Nb<sub>Ti</sub> - V<sub>o</sub>, V<sub>o</sub> - V<sub>o</sub> 間に引力的相互作用があることが解った。特にルチル型では、複数の 2Nb<sub>Ti</sub> - V<sub>o</sub> 複合構造で、バンドギャップを伴うキャリア補償と、全エネルギー安定化が見られた。こうした振る舞いは、アナターゼ型には見られなかった。

TiO<sub>2</sub> 中の電子捕捉は、V<sub>o</sub> サイト・Ti 3d サイト (ポーラロン形成を伴う) のどちらも、構造の微妙な変化が影響することが知られている。今回の結果から、ルチル型 TNO とアナターゼ型 TNO には、ドーパントや欠損の分布に違いがあると予想され、それがキャリア濃度の大きな差につながっていると推測される。

DFT を使った半導体の計算は、一般にバンド

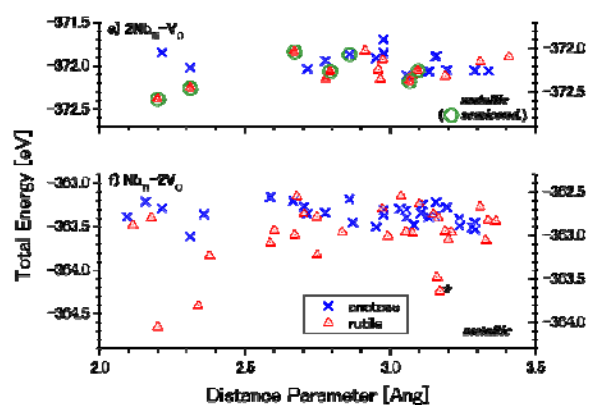


図1:アナターゼとルチル構造をもつ TNO 系での構造サンプリング結果。横軸はドーパント間の距離(広がり)、縦軸は全エネルギー。ルチル型では、複合体生成に伴うエネルギー安定化が見られ、更に複数のルチル型 2Nb<sub>Ti</sub> - V<sub>o</sub> 構造で、キャリア補償(図中の○; semicond.)が生じている。

ギャップが過小評価する。そのため結果の妥当性には注意が必要である。バンドギャップの再現には、ハイブリッド汎関数の利用が効果的で、特に Heyd–Scuseria–Ernzerhof 汎関数 (HSE)は、数々の半導体に対し、実験値のバンドギャップを再現する。Janotti らは、ルチル型  $\text{TiO}_2$  中の  $\text{V}_0$  の電子捕捉に対して HSE 汎関数を適用し、ルチル中の孤立  $\text{V}_0$  が電子放出すること、その際には構造のごく僅かな変化が影響することを報告している[5]。

つい最近、Deák らは Nb ドープした  $\text{TiO}_2$  の電子構造について HSE 汎関数を用いた計算を報告した[6]。これによると電子は、アナターゼ型では 0.3 eV、ルチル型では 0.7 eV の断熱エネルギー変化を伴って Nb 原子周辺に捕捉される。彼らはこの差をもって、アナターゼ型とルチル型の差を説明したとしている。しかし、彼らの計算したルチル型 TNO では、捕捉準位の電子密度が伸長しており、6%ドープの状況で局所的に電子捕捉するのか疑問が残る。また  $\mathbf{k}$  点サンプリングも、12 倍セルに対し Monkhorst–Pack  $2 \times 2 \times 2$  と小さい。

現在は、これらの報告を参考にしつつ、計算結果の検証を行っている。HSE 汎関数の利用には、大幅な計算コストの増大が伴う。そこで generalized Koopman's Theorem (gKT)を指針に、+U パラメータの改訂を行った。Hubbard 項は自己相互作用を含まず、ハイブリッド汎関数と同様な改善が期待できる。汎関数を PBE に変更し、O  $2p$  軌道にも +U(O  $2p$ ) = 5.25 eV を追加した[7]。d 軌道の +U パラメータは、gKT を満たすように決定し、その値はアナターゼ型で +U (Ti  $3d$ ) = 3.40 eV, +U (Nb  $4d$ ) = 6.37 eV、ルチル型で +U (Ti  $3d$ ) = 4.27 eV, +U (Nb  $4d$ ) = 2.60 eV となった。

これら +U パラメータを用いて 8 倍セルを計算すると、+U パラメータ改訂やそれに伴う格子定数変化の影響は小さく、むしろ  $\mathbf{k}$  点サンプリング密度が重要であることが解った。この結果は、計算に必要なパラメータを示すのみならず、不純物準位が十分には孤立せず、周期セル間での連結が残っていることを示唆している。

こうした電子密度の広がり、また状態密度で見たバンドギャップの有無などを手掛かりに、ルチル構造でのキャリア補償機構について、現在、更なる考察を進めている。

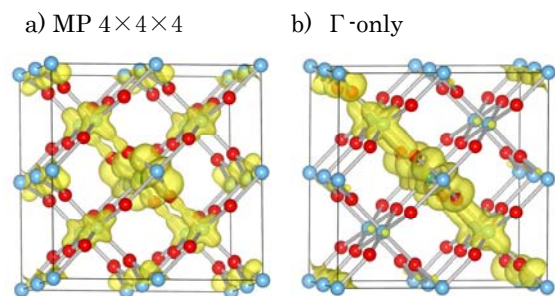


図 2 :MP  $4 \times 4 \times 4$  および  $\Gamma$  点近似 (背景の電子密度は  $4 \times 4 \times 4$  で生成) で計算した、Nb 由来の余剰電子の密度。等高面は  $0.01 \text{ \AA}^{-3}$ 。

## References

- [1] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101 (2005).
- [2] H. Kamisaka, T. Suenaga, T. Hitosugi, T. Hasegawa, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **131**, 034702 (2009).
- [3] H. Kamisaka, T. Suenaga, H. Nakamura, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12777 (2010).
- [4] H. Kamisaka, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8265 (2011).
- [5] A. Janotti, J. B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **81**, 085212 (2010).
- [6] P. Deák, B. Aradi, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **83**, 155207 (2011).
- [7] B. J. Morgan, G. W. Watson, *Phys. Rev. B* **80**, 233102 (2009).

※ 本研究は、文部科学省「元素戦略」プロジェクトとして行われた。