

## 3P109

### フッ素置換及び格子間リチウムを含むアナターゼ型酸化チタンの第一原理計算

(東大工) ○水口菜々子、神坂英幸、山下晃一

#### <研究背景>

近年、透明且つ電気を通す酸化物（透明導電酸化物）が、タッチパネル・太陽電池などに使用され注目を集めている。現在使われている代表的な透明導電酸化物は酸化インジウムスズであるが、インジウムは希少金属であり価格の高騰や枯渇が懸念されており、 $\text{TiO}_2$ 系を始めとする代替材料の開発が盛んに行われている。<sup>1)</sup>  $\text{TiO}_2$ は一般に n 型の伝導性を持ち、伝導性を向上させるドーピングの方法には、カチオンの置換・アニオンの置換・格子間への電子ドナーの添加、内在酸素欠陥の生成などが考えられる。<sup>2)</sup> Ti を Nb で置換したアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ (TNO)は ITO に匹敵する性能を得ているが、<sup>3)4)</sup> アニオン置換および格子間への電子ドナードーピングについては、まだまだ研究がなされていない。

#### <研究方針>

本研究では、軽元素である Li と電気陰性度の高い元素である F に着目した。Li を添加した  $\text{TiO}_2$  は、古くから超伝導性が知られており、<sup>5)</sup> 格子間に Li イオンとして添加されて伝導電子を放出し、電気伝導性を向上させる効果が期待される。F は、ZnO 系の透明導電酸化物において導電性の向上が確認されており、<sup>6)</sup>  $\text{TiO}_2$  でもアニオン置換して伝導電子を放出することが期待される。しかし、Ti, F, O の 3 つの元素を含む化合物には  $\text{TiOF}_2$  が存在し、F ドープ  $\text{TiO}_2$  の生成には  $\text{TiOF}_2$  不純物相との競合も考慮する必要がある。 $\text{TiOF}_2$  が不純物相として生成すると、F を添加した  $\text{TiO}_2$  の電気伝導性を低下させる可能性がある。以上について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて考察した。

#### <計算方法>

アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の 8 倍セル ( $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ ) に、1 つの F 原子や Li 原子を置換または添加した構造（ドーピング率 6.25%）及び  $\text{TiOF}_2$  2 倍セルで計算を行った。汎関数には、GGA 汎関数である PW91 (Perdew-Wang 1991) を用いた。局在性をもつ d 軌道に +U 法を適用し、 $U(\text{Ti } 3d)=3.0\text{eV}$  というパラメータを使用した。構造最適化の際には格子は固定し、構成イオンの位置のみ動かした。

#### <計算結果>

構造最適化の結果および最適化後の構造で計算した電子状態密度 (DOS) 図を以下に示す。図では、フェルミ準位をエネルギーの原点にとっている。F ドープ、 $\text{TiOF}_2$  については他のドーピング位または O, F 配置も計算したが、ここでは紙面の都合上一部のみ示す。

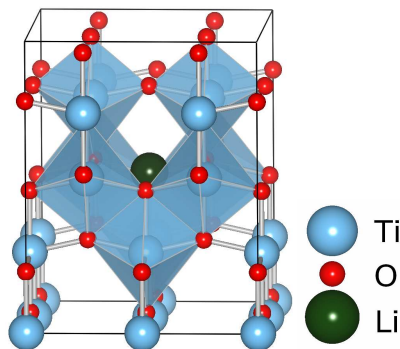


図 1 格子間 Li の構造

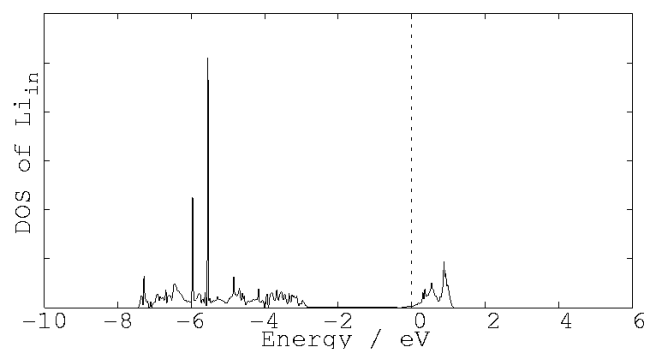


図 2 格子間 Li の DOS 図

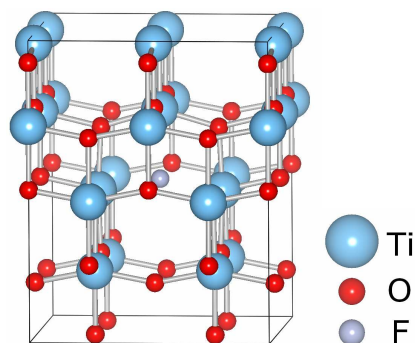


図 3 O 置換 F の構造

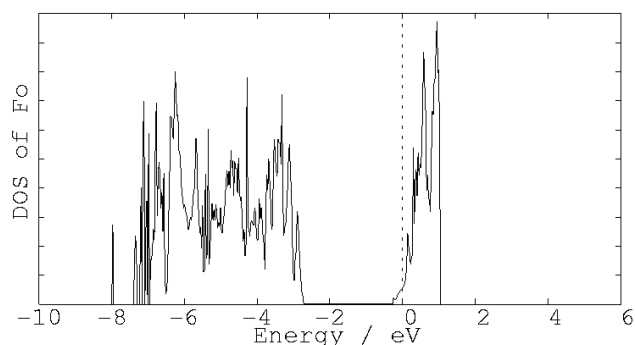


図 4 O 置換 F の DOS 図

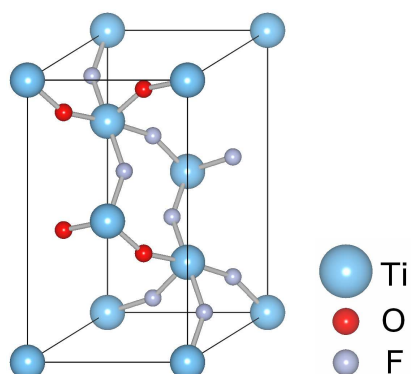


図 5 TiOF<sub>2</sub> の構造

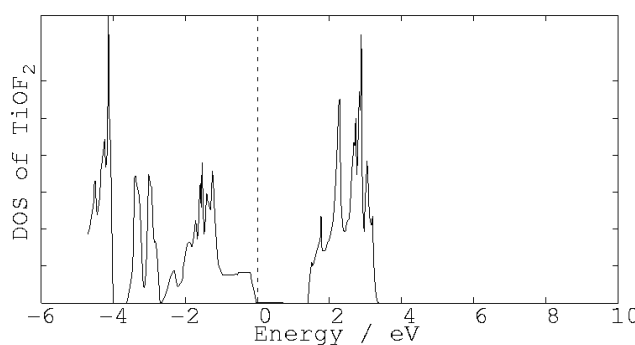


図 6 TiOF<sub>2</sub> の DOS 図

### <考察及び今後の方針>

今回の計算では、Li は TiO<sub>2</sub> の格子を大きく崩すことなく格子間にうまく入り、電子を伝導帯に放出して伝導性を高めるであろうことが示唆された。また、不純物準位の形成が無かったことより TiO<sub>2</sub> の透明性も保たれると考えられる。従って今回の計算の範囲では、格子間に Li をドーピングした TiO<sub>2</sub> は透明導電酸化物の代替材料として有望と思われる。

F については様々なドーピング位を検証した。どのドーピング位でも不純物準位がバンドギャップ内に生じず、O 置換と格子間では伝導帯への電子放出・Ti 置換では価電子帯でのホール形成が見られた。なお、全エネルギーと格子変形から、このうち O 位の置換が最も妥当と考えている。一方、TiOF<sub>2</sub> については今回の計算からも、真性半導体であり電気伝導性には乏しいということが示された。局所的な TiOF<sub>2</sub> が F をドーピングした TiO<sub>2</sub> の合成時に生成した場合には、本来意図した伝導電子の放出は起こらず、格子全体の乱れもあって伝導性は落ちるであろう。

今後の方針としては、実際の合成の際に TiOF<sub>2</sub> がどの程度混入してくるか・またその混入を抑え高電気伝導性を得るためにはどういった条件で合成するのが望ましいかについて、熱力学的なパラメータを用いて検証したいと考えている。

### <参考文献>

- 1) 細野秀雄, 神谷利夫 『透明金属が拓く驚異の世界』 ソフトバンク・クリエイティブ
- 2) C. Di Valentin, *et al.* *J. Phys. Chem. C* **113**, 20543, (2009).
- 3) H. Kamisaka, *et al.* *J. Chem. Phys.* **131**, 034702 (2009).
- 4) Y. Furubayashi, *et al.* *App. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
- 5) D. C. Jhonston, *et al.* *Mat. Res. Bull.* **8**, 777-784 (1973).
- 6) A. G. Santiago, *et al.* *Phys. Stat. Sol. A* **201**, 952-959 (2004).