

3P-110

透明導電酸化物としての、F ドープしたアナターゼ型酸化チタンの GGA+U 計算による検討

(東大院工¹, 東大院理²) 水口菜々子¹, 神坂英幸², 山下晃一¹

First-principles GGA+U Calculations of F-doped anatase titanium dioxides for transparent conductive oxides applications

(Graduate School of Eng., The University of Tokyo¹, Graduate School of Sci., The University of Tokyo²)
Nanako Mizuguchi¹, Hideyuki Kamisaka², Koichi Yamashita¹

1. 緒言

透明導電酸化物(Transparent Conductive Oxides : TCOs)は、透明かつ電気を通すという特異な性質を持った化合物であり、太陽電池やディスプレイの部材としてその需要を拡大している。しかし、現在主流の TCOs は酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxides : ITOs)と言う化合物であり、希少金属のインジウムを使用するため、価格の高騰及び枯渇が懸念されている。そこで、ITOs に変わる TCOs として注目を集めているのが、アナターゼ型 TiO₂ 系の TCOs である。これは、バンドギャップが可視光の最大エネルギーである 3.2eV より大きく可視光を吸収しないアナターゼ型 TiO₂ に、ドープをすることによって導電性を高めて実現する。現在、Ti を Nb で置換することによって ITOs に匹敵する性能を得られるという研究報告が存在する。¹⁾一方で、TCOs への応用を目的とする O の置換についての研究は、未だ大きな成果を挙げていない。この O 置換によるアナターゼ型 TCOs の実現を目指すにあたり、本研究では、周期表で O の 1 つだけ右側に位置する F をドープ元素として検討した。F は O に置換し、系内に余剰電子を 1 つ放出すると予想され、この余剰電子の拡散により導電性が高まることが期待される。しかし現実には、合成された F ドープ TiO₂ は期待されたほどの性能を示さないという実験結果が報告されている。

この理由には、大きく次の 3 つが考えられる。それは、(i)誤った位置へのドープ、(ii)電子を補足するような欠陥の生成、(iii)電子を補足するような状態の存在、である。これらについて、密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT)に基づく第一原理計算を用いて検討した。

2. 計算手法

アナターゼ型 TiO₂ の 8 倍セル (Ti₁₆O₃₂) に、1 つの F 原子を置換または添加した構造 (ドープ率 6.25%) を計算セルに用い、一般化された密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation : GGA)の計算レベルで DFT に基づく第一原理計算を行った。汎関数は、エネルギー計算に PW91 汎関数を、その他の計算に PBE 汎関数を用いた。PAW 型偽ポテンシャルを用い、Kohn-Sham 軌道は平面波基底によって展開した。

また、特に要素(iii)の電子を補足するような状態の存在を正確に検討するために、Ti 3d 軌道、O 2p 軌道、F 2p 軌道に GGA+U 法を適用した。これは、局在的な性質を持つ原子軌道に入っている電子の反発をよりよく表現するために取り入れられるものであり、適用により自己相互作用誤差を削減することが出来る。既往の研究において、このパラメタの適用により電子を補足する準位を再現できたという報告があり²⁾、それらに基づいて本研究でもこの適用を行っている。+U の値を出す際に、今回は 2 種類の方法によるものを用いた。1 つは Koopmans の定理を満たすよう +U の値を定める方法で²⁾、もう 1 つは原子のイオン化エネルギーに基づいて +U の値を算出する方法である³⁾。このうち、前者の方法による値は既往の研究のものを引用し、+U(Ti 3d)=3.40eV⁴⁾、+U(O

2p)=5.25eV²)とした。後者の方法について下に図示する。

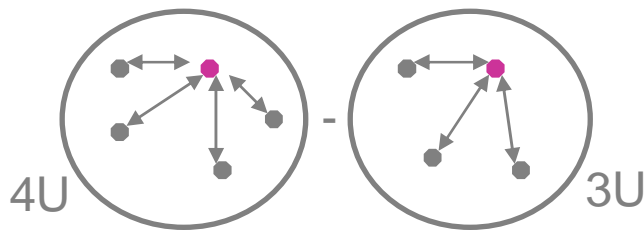


図1 +U算出のスキーム

図の左側の場合、電子は他の4つの電子から反発を受ける。従ってこの状態での電子反発によるエネルギーは4Uである。同様に、右側の場合には3Uである。この差を取ることで、問題とする軌道の+Uの値を算出する。その結果、(F 2p)=4.28eV@Osite と算出された。

3. 結果・考察

まず、各ドープ位に F ドープした TiO₂ の、安定構造のエネルギーに関する結果を表1に示す。ここで、欠陥生成エネルギーΔEは欠陥(ドープ)が出来る時の全エネルギー変化であり、熱力学的安定性の見積もりに利用出来る。ΔE=[E(doped TiO₂)+E(replaced atom)]-[E(pure TiO₂)+E(doped atom)]であり、この値が小さいほど有利である。表より、期待していた通りO位に置換するのが最も熱力学的に有利であることが確認された。また、スペースの関係上構造はO位置置換のものしか掲載していないが、純粋なTiO₂と比べての構造変形もO位置置換が最も小さかった。

	O位置置換	Ti位置置換	格子間添加
全エネルギーE	-384.6	-365.1	-381.5
欠陥生成エネルギーΔE	-0.152	+21.0	+1.53

(単位は全て eV)

表1 各ドープ位のエネルギー比較

続いて、O位F置換TiO₂の電子密度(Density Of States : DOS)図を図2に示す。適正な Hubbard +U の値を用いて spin 分極させて計算することにより、伝導帯下端付近に不純物準位が確認出来た。また図3に、確認された不純物準位での電子密度図を示す。中央がF原子であるが、その周りに電子がやや局在している。以上より、Fドープ以外の要素によるフェルミ準位の変動が無視できる場合、不純物準位が電子を捕捉し、FドープTiO₂の導電性を低下させる可能性がある。これが、実験的に合成されたFドープTiO₂が期待通りの性能を示さないことの一因と考えられる。

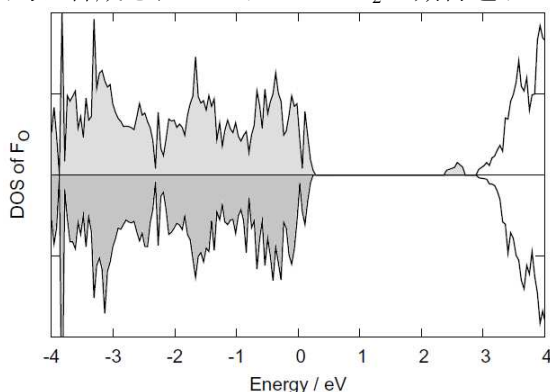


図2 O位F置換TiO₂のDOS図

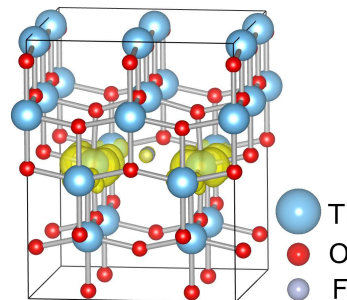


図3 不純物準位付近の電子密度図

参考文献

- 1) Furubayashi, Y.; Hitosugi, T.; Hasegawa, T. *et al. App. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 252101.
- 2) Morgan, B. J.; Watson, G. W. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 233102.
- 3) Janotti, A.; Segev, D.; Van de Walle, C. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 045202.
- 4) Kamisaka, H.; Mizuguchi, N.; Yamashita, K. *J. Mat. Sci.*, DOI 10.1007/s10853-012-6491-2 (online 27 April 2012).