

2004

## 酸化チタン系透明導電体の第一原理計算

神坂英幸、末永貴洋、山下晃一

東京大学大学院工学系研究科(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

### 【緒言】

新規な透明導電材料として注目されている Nb ドープしたアナターゼ型酸化チタン(TNO)の構造と物性について密度汎関数法に基づくバンド計算手法を用いて研究した。特に TNO 生成時に高い還元的雰囲気が必要であること、生成後に酸素アニールすると導電性が低下することなど、酸素の化学量論比が大きく影響することが実験的に見いだされていることから、酸素欠陥( $O_{vac}$ )や格子間酸素( $O_{int}$ )の影響を調べた。

### 【方法】

基底関数には平面波基底、内核原子の表現にはウルトラソフト型擬ポテンシャル、汎関数には PW91 型を用いた。系には 8 倍アナターゼセル( $Ti_{16}O_{32}$ )を用い、Ti サイトに Nb をドープすることによって TNO のモデルとした(ドープ率 6.25%)。また比較検討のため Ti サイトをタングステン(W)でドープしたセルについて計算した。

### 【結果】

Nb 原子でドープしたセルは、実験で知られている a 軸方向の体積膨張(+0.37%)をよく再現(+0.52%)した。c 軸方向に関しては、実験(+0.17%)と異なり僅かな伸縮(-0.20%)が見られた。電子構造については、伝導帯に自由電子が放出されるだけで、バンド構造や軌道混成の様子にはほとんど変化が見られなかった。電子の有効質量( $m^*$ )の変化も僅かであり、単純な Ti サイト置換と  $m^*$  のみでは実験事実を説明できないことが解った。W ドープの場合は、価数に応じて Nb ドープよりも伝導電子の増加が大きいが、電子構造の違いはほとんどなく、W イオン( $W^{6+}$ )周辺で微かな電子密度の増加が見られる程度であった。Nb ドープは、 $O_{vac}$  や  $O_{int}$  の近傍では、Ti 原子との違いを顕現した。 $O_{vac}$  近傍に Nb があると、不純物準位が生成され、その電荷分布は Nb-Ti 結合性となっていた。これは純粋アナターゼにもみられる  $O_{vac}$  に起因する準位が、 $Nb^{5+}$  によって静電的に安定化されたものと理解される。 $O_{int}$  は純粋アナターゼ中で、近くの O 原子と  $O_2$  状構造( $r_{OO}=1.46$  )をとることが知られている。Nb 原子がこの  $O_2$  近くに存在すると、O-O 結合長が伸び( $r_{OO}=1.95$  )、その準位のエネルギーが大幅に低下していた。これらの構造がもつ電子密度分布と状態密度を考慮すると、還元雰囲気下で生成した TNO がもつ  $Nb^{4+}$  シグナル(XPS 測定による)、酸素アニールによる  $Nb^{5+}$  の増加とキャリア濃度の減少、といった実験事実を上手く説明することが出来る。また体積膨張についても、Nb- $O_{vac}$ 、Nb- $O_{int}$  構造は c 軸方向に伸張(+0.19%, +1.22%)しており、実験と定性的に一致した。

### 参考文献

Y. Furubayashi *et al.* Appl. Phys. Lett. **86**, 252101(2005).