

第一原理計算を用いた F ドープ TiO₂ 系のキャリア活性化率と TiOF₂ 生成の熱力学

First-principle study of the carrier activation ratio in F-doped anatase TiO₂ system and the thermodynamic analysis of the formation of TiOF₂ phase

東大院理¹, 東大院工² ○神坂 英幸¹, 水口 菜々子², 山下 晃一², 長谷川 哲也¹

Dept. of Chemistry, The Univ. of Tokyo¹; Dept. of Chemical System Engineering, The Univ. of Tokyo²
○Hideyuki Kamisaka¹, Nanako Mizuguchi², Koichi Yamashita², Tetsuya Hasegawa¹

E-mail: kami@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[序論]

Nbドープしたアナターゼ型 TiO₂ は、透明電極材料として期待されている。フッ素ドープした TiO₂ (FTO) にも同様の透明性・伝導性が期待されるが、実際に PLD 法でこの物質を合成すると、キャリア活性化率が 20 - 30%程度に留まることが報告されている。また合成条件によっては、TiOF₂相が混入する[1]。

[研究手法]

本研究では、密度汎関数法によるバンド計算手法を使って、上記した系を研究した。計算レベルは GGA+U を用いた。GGA 部分には PBE 型汎関数を採用し、+U パラメータを Ti 3d, O 2p, F 2p 軌道それぞれに加えることとした。+U パラメータの値は、一般化 Koopman 定理(generalized Koopman's Theorem ; gKT)を指針に決定した。酸素置換型フッ素ドープ(F_O)およびチタン置換型(F_{Ti})を考慮し、複数の荷電状態について計算を行った。TiOF₂と自由エネルギーを比較するため、低いエネルギーをもつ TiOF₂ の O/F アニオン配置を構造サンプリングによって求めた。

[結果]

計算結果から、F_O および F_O⁺の生成エネルギーをフェルミ準位の関数としてプロットした。FTO 系ではフェルミ準位が伝導帯下端よりわずかに高くなると、Fドープサイトに隣接した Ti 3d 軌道に電子捕捉が生じることが解った(図 1)。この構造はポーラロニックな性質を有しており、F_O⁺骨格に一電子付加しても、構造最適化を行わない限り、電子捕捉は生じなかった。F_{Ti} は構造最適化の結果、格子間フッ素とチタン欠損へと変化した。TiOF₂ は、F が cis 配置した構造が最もエネルギー的に安定していた。

[考察]

第一原理計算の結果と、アナターゼ TiO₂での Burstein-Moss シフトを組み合わせ、簡単なモデル構築を行った。3% FTO および 6% FTO に対し、このモデルを用いて T = 300K および T = 800K でのキャリア活性化率を統計力学計算によって求めた。その結果、実験値と比較して妥当なキャリア活性化率 10.0% - 31.5%が得られた。また 3% FTO、6% FTO、TiO₂、TiOF₂の自由エネルギーを比較した。O/N 分布によるエントロピー、自由電子の自由エネルギー、捕捉電子がもつスピン状態によるエントロピーを考慮した。格子振動は、デバイ模型で表現した。こちらも実験によく対応する結果が得られた。

[文献]

- [1] S. Mohri, Y. Hirose, S. Nakao, Y. Yamada, T. Shimada, T. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **111**, 093528 (2012).
[2] H. Kamisaka, N. Mizuguchi, K. Yamashita, T. Hasegawa, *Adv. Chem. Lett.* (accepted).

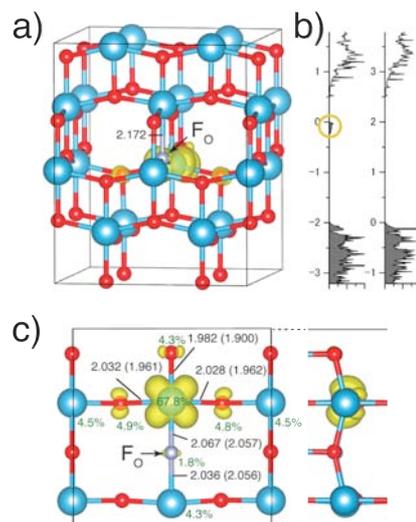


図 1: a) F_O構造が捕捉した電子の電荷密度 (黄色は 0.03 Å⁻³)。 b) 対応する電子状態密度。 c) a)を上からみたところ。パーセントは Bader 電荷解析による電子ポピュレーションの数値。括弧内の核間距離は、捕捉電子がない場合 (F_O⁺)。