

第一原理計算による外部電場下におけるルチル型 TiO_2 中の酸素空孔挙動解析

First-principles analysis of oxygen vacancy behavior in rutile TiO_2 under external electric fields

阪大院基礎工 ○(M2) 井阪健, 藤平哲也, 林侑介, 酒井朗

Osaka Univ. °Tsuyoshi Isaka, Tetsuya Tohei, Yusuke Hayashi, Akira Sakai

E-mail: tohei@ee.es.osaka-u.ac.jp

背景: ルチル型 TiO_2 は様々な応用先がある汎用的な材料であり、代表的には顔料、太陽電池、電池の負極、光触媒、また新規受動素子であるメモリスタなどが挙げられる。本物質はしばしば TiO_{2-x} で表される非化学量論組成を有し、酸素空孔がその物性値を大きく変化させる。また、多くの応用に際しては外部電場が存在しており、例えばメモリスタにおいては外部電場による酸素空孔のドリフトに起因する伝導パスの変化が抵抗変化特性の起源であると考えられている。したがって、本物質中の酸素空孔の挙動とその外部電場に対する依存性を理解することは新規機能の開拓やメモリスタ特性の理解・設計にとって重要である。本研究では原子構造とエネルギーを精密に評価することができる第一原理計算を用いた解析により、外部電場下におけるルチル型 TiO_2 中酸素空孔の挙動を明らかにすることを目的とした。

計算方法: 全エネルギーおよび構造最適化計算には密度汎関数法に基づく平面波基底 PAW 法 (VASP code) を使用した。外部電場の導入には、スラブ構造スーパーセルの真空層中に電荷を配置する Feibelman の方法を用いた[1]。結晶構造のモデルとして図 1 に示すようなルチル型 TiO_2 の(110)および(001)面方位を有する表面スラブモデルを構築し、スラブの厚み方向に外部電場を印加した。上記のスラブ構造を用いて完全結晶および酸素空孔を導入したモデルについての計算を行い、外部電場存在下での酸素空孔の形成エネルギーおよび Nudged Elastic Band (NEB) 法による空孔移動過程の移動エネルギープロファイル・安定原子構造の評価を行った。

計算結果: 図 2 にルチル型 TiO_2 (110)表面中の酸素空孔の外部電場下における酸素空孔形成エネルギーの計算結果を示す。酸素空孔の形成エネルギーは、表面に近い酸素原子サイトの方が深い位置におけるものより低く、酸素空孔は表面近傍に存在する方がエネルギー的に安定であることがわかる。さらに外部電場下の形成エネルギーに着目すると、表面近傍サイトの酸素空孔 (S1~S3) の方が大きい電場依存性を示しており、深い位置における酸素空孔 (S4) と比較して外部電場による影響を強く受けることが明らかとなった。この結果から、ルチル型 TiO_2 中の酸素空孔は、特に結晶表面の近傍において外部電場により形成が促進/抑制されることが予想される。異なる面方位を有するスラブモデルについての系統的な計算から、外部電場のエネルギー・電子構造に与える効果の結晶方位依存性と、電場下での酸素空孔形成および移動の挙動を議論した。

謝辞: 本研究は、JSPS 科研費 JP19K04468 の助成を得て行われた。

[1] J. P. Feibelman *et al.*, PRB **64**.12, 125403. (2001).

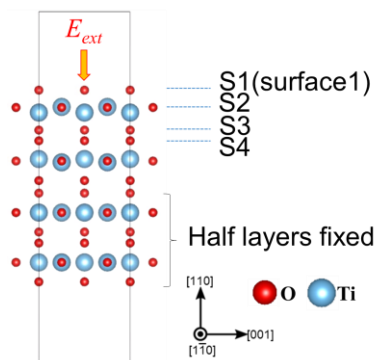


Fig. 1. Slabs of 4 rutile TiO_2 layers and 2×1 ($5.9 \times 6.6 \text{ \AA}^2$) on a (110) surface unit cell with a vacuum layer of $10 \text{ \AA}$.

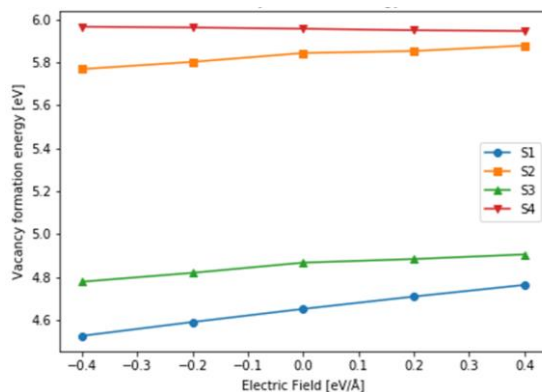


Fig. 2. Vacancy formation energy variation of vacancy contained supercells as a function of external electric field.