

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：20613002

研究課題名（和文）第一原理計算による安全、低コスト元素を用いた透明伝導体の開発

研究課題名（英文）

研究代表者

中村 恒夫（NAKAMURA HISAO）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：30345095

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ドーピングによる化学結合と電子物性発現の関係を明らかにし、稀少金属と同等の性質をもつ安全・低コストの代替物質の設計に向けた、第一原理計算による理論手法の構築とその適用を行った。対象となる代替物質として、ITOに替わる透明電極材料として有望視されている、ニオブ元素(Nb)ドーブ・アナターゼ型酸化チタン薄膜に焦点をあて、材料設計のための一般的理論プロトコルを硬直すべく、不純物構造の統計力学平均に基づくモデル化と電子状態計算によるバンド解析、非平衡電気伝導理論に立脚した電気伝導経路（サイトベース電流密度解析）計算の適用を行った。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we developed first principles theory for material design, in particular, analysis of the relation between doping techniques and new electronic device property in the view of chemical-bond theory. To apply our simulation method to designing alternative material of rare-metal system based, we focused on Nb-doped TiO₂, which is one of the most promising alternative material for ITO transparent electrodes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計			

研究分野：元素戦略

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：元素戦略、計算化学、第一原理計算、材料科学

1. 研究開始当初の背景

透明伝導体や磁石に代表される多くの材料にはレアメタルが使用されている。そこで、最近、低コストな代替物質の開発が盛んに行われている。代替材料設計の基本戦略は不

純物構造の利用とドーパントによる電子状態制御にある。しかし、これら設計において、物性の発現機構は実験的に直接しらべることは難しく、実験結果からの間接的に推測に留まっている。従って、第一原理計算の立場から、

ドーピングによる新しい電子物性の発現、金属酸化物半導体中のドーパントの化学結合の関係を明らかにし、稀少金属と同等の性質を設計する理論的指針が必要となる。一方で、実在材料でのドーピング濃度、不純物構造を完全に第一原理で行うのは不可能であり、また、電子状態計算についても、既存のバンド理論だけでなく、より直接的に不純物構造、ドーパントでの化学結合と伝導物性に代表される電子物性の相関を明らかにする為の理論計算プロトコルが必要とされている。

2. 研究の目的

本研究は、第一原理計算の立場から、ドーピングによる新しい電子物性の発現と、半導体中のドーパントの化学結合の関係を明らかにし、稀少金属と同等の性質をもつ機能性物質の設計を目的とする。特に第一の研究ターゲットとして、ニオブドープ型酸化チタンの構造と伝導機構の解明に焦点を当てる。これは次世代の透明伝導体として、現在注目を集めている物質である。第一原理計算の強さを生かしつつ、TNOの微視的構造と透明伝導体としての物性発現機構を微視的に明らかにする。理論的課題として

(1) 不純物（現実系に近いドーピング濃度）構造探索を統計平均に基づいて可能とするためのサイト力場パラメータの導出、構造探索シミュレーション、第一原理計算モデル系の抽出といった一貫した材料設計の為の計算プロトコル構築

(2) ドーパント・不純物まわりでの電気伝導特性と、化学結合形成の相関を第一原理計算から直接求めるため、非平衡電子状態理論に基づいた局所電流の計算方法を確立し、その適用により、第一原理計算による、化学結合論と固体電子論をつないだ材料設計が挙げられる。

3. 研究の方法

研究方法は以下のステップから成る。

1a) 標準的なバンド計算手法を使ったニオブドーパントおよび酸素欠陥の解析

1b) 大規模系への応用が可能な近似的手法を用いた構造探索計算と第一原バンド計算に向けた複合体のモデル化

2) 有効質量、非平衡電気伝導理論による局所電流計算、電気伝導経路の特定と化学結合理論による解析

1a)では、密度汎関数法に基づいた標準的なバンド計算手法を用いる。これを利用して、アナターゼ型酸化チタン中のニオブ原子、酸素欠陥を計算し、その周辺との化学結合の構造・性質を研究する。計算は、ニオブ原子もしくは酸素欠陥を一つ入れた単位セルを数個含むスーパーセル構造を仮定し、構造と安定性を議論する。

1b)の手法は、密度汎関数法による第一原理計算を出発点としつつ、Charge Patching法(CP)や、サイトポテンシャル化による粗視モデルを構築する。これらの手法をTNO系へと適用し、乱雑さを含んだより現実に近い構造を研究していく。特に、系統的に発生させた初期構造からの構造最適化・動力学計算や有限温度によるアニーリングなどを利用して、十分な構造探索を行う。近似精度の検証や、必要となる経験的パラメータの決定には、小規模な計算と1a)の結果を利用する。

2)の段階では、1a), 1b)で決定した構造をもとに、それが透明伝導体の機能発現にどのように寄与しているか理論的に考察していく。移動度は、キャリアの非平衡輸送過程であり、非平衡電子状態理論に内包される。ここでは、1b)からモデル抽出された系の解析を通して、ドーパントによる電子状態変化と局所電流の関係を第一原理に直接計算する方法を開発し、その適用を行う。

4. 研究成果

(1) ニオブ元素(Nb)をドーブしたアナターゼ型酸化チタン薄膜(TNO; Titanium Niobium Oxide)

Ti原子を単純にNbで置き換えた構造では、伝導体にキャリアが放出されるのみであり、実験で観測されているTNO特有の高い電導性を説明できなかつた。そこで酸素欠陥(V_o)と格子間酸素(O_i)の影響を表現するため、これらとNb原子が隣接した構造を計算した。その結果、これらがNbと隣接した状態を考慮すると、XPS実験や還元雰囲気・酸素アニールの影響など、実験で知られている事実を上手く説明することが解った。

このセルを拡張し、エネルギー安定性を求めた結果、複数のNbと V_o を含む単位セルで、安定なものが見つかった。しかし異なる構造をもつ単位セルが同程度のエネルギー安定化を示すなど、構造とエネルギー安定化に単純な規則は見いだせなかつた。 Nb_{Ti} と V_o の複合体生成は、構造全体がもつ微妙な化学結合の歪み具合で決まること、第一原理計算から明らかになった

(2) 系統的構造探索のための第一原理計算によるモデルパラメータの決定と構造探索

隣接したNb- O_i 構造(O_i は格子間酸素)とNb- V_o 構造(V_o は酸素欠陥)の存在を仮定した(1)の計算をさらに解析した。上述のミニマムなモデルではNb- V_o 構造がエネルギー的に不安定($\sim 0.1\text{eV}$ 程度)であるため、実際の安定な物質では、部分的Nb- V_o 構造からなる複合体が存在していると考えられる。

複合体構造をより詳細なサンプリングで探索し、安定性を評価した。その結果、 V_o -Nb- V_o 構造や V_o -Ti- V_o 構造など、4配位のNbとTi原子を含む構造において、特徴的なエネルギーの安定化が見いだされた。

Bader解析を用いると、これらの構造では、NbおよびTi原子が強く負に帯電しており、これが、高伝導性の発現に寄与していることを初めて具体的に明らかにした。さらに、これらの構造を表現するポテンシャル関数を開発し、酸素欠陥近傍でのO-Nb-O構造・O-Ti-O構造間の相互作用を記述可能とすることで、より大規模なシミュレーションによる系統的な構造探索を可能とすることに成功した。

(3) Nb及びタングステン元素(W)ドーブの比較による高伝導性の解析

(1)(2)と同様の計算をNbに変えてWドーブで行った。W-TiやW- O_i の構造では、NbとWは大きな差異はみられなかつた。しかし、酸素欠陥を考慮した場合W原子と V_o に強い結合が見られた。この結合は複数のWと V_o が隣接した場合にも共通しており、実験で議論されているクラスタリングの証左と言える。結果Nbの場合のように高い伝導性が現れないと考えられる。Nbドーブ代替元素透明伝導体では、酸素欠陥まわりでの結合或いは電子供与が導電性に関与するという機構を明示的に示すことが出来た。

(4) 非平衡電子状態計算による局所電流計算方法開発

化学結合或いは局所的(静的)電子移動による局所電流から伝導性を明らかにする為、非平衡電子状態理論に基づき、第一原理から局所電流と伝導経路解析計算を行う方法開発と実装を行った。単純なベンゼン-電極接合系に対し、分子ドーピングを行い、伝導経路の歪みを計算し、その有用性を示した。この方法は一般性が高いため、Nbドーブ TiO_2 以外の材料にも適用が可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① “First-Principles Study for Detection of Inelastic Electron Transport in Molecular Junctions by Internal Substitution”, H. Nakamura, *J. Phys. Chem. C.* **114**, 12280–12289 (2010), DOI: 10.1021/jp9114223 査読有
- ② “DFT-Based Theoretical Calculations of Nb- and W-Doped Anatase TiO₂: Complex Formation between W Dopants and Oxygen Vacancies”, H. Kamisaka, T. Suenaga, H. Nakamura and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C.*, **114**, 12777-12783 (2010), DOI: 10.1021/jp104355q 査読有
- ③ “First-Principle Calculations of Solvated Electrons at Protic Solvent-TiO₂ Interfaces with Oxygen Vacancies”, T. Koitaya, H. Nakamura and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 7236-7245 (2009), DOI: 10.1021/jp809596q 査読有
- ④ “Efficient ab initio method for inelastic transport in nanoscale devices: Analysis of inelastic electron tunneling spectroscopy”, H. Nakamura, K. Yamashita, A. R. Rocha, and S. Sanvito, *Phys. Rev. B.*, **78**, 235420-1 – 235420-18 (2008), DOI: 10.1103/PhysRevB.78.235420 査読有

[学会発表] (計 3 件)

“Nb - および W - ドープしたアナターゼ型酸化チタンのドーパント - 酸素欠陥複合体の理論研究”、神坂英幸、末永貴洋、中村恒夫、山下晃一、日本化学会第 90 春季年会 (2010/3/26 近畿大学本部キャンパス)
“分子へのドーピングによる単一分子電気伝導、非弾性電流変化の解析” 中村恒夫、日本

物理学会秋季大会 (2009/9/25 熊本大学黒髪キャンパス)

“ Theoretical Study of the Electronic Conductivity in Nb-doped TiO₂”, T. Suenaga, H. Nakamura, K. Kamisaka, and K. Yamashita, WATOC 2008 (2008/9/16 シドニー)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
中村 恒夫 (NAKAMURA HISAO)
産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員
研究者番号：30345095

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：