

二酸化チタン透明導電体の電子状態 Electronic Band Structure of Transparent Conductor: Nb-doped Anatase TiO₂

一杉太郎^{1,2*}, 長谷川哲也^{2,3}
Taro Hitosugi^{1,2*}, Tetsuya Hasegawa^{2,3}

¹Tohoku University, Katahira, Aoba, Sendai 980-0826, Japan.

²Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST), Sakado, Kawasaki 213-0012, Japan.

³The University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo 113-0033, Japan

*e-mail: hitosugi@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

We have investigated electronic band structure of a transparent conducting oxide, Nb-doped anatase TiO₂ (TNO), by means of first principles band calculations and photoemission measurements.

The band calculations revealed that Nb 4*d* orbitals are strongly hybridized with Ti 3*d* ones to form *d*-nature conduction band, without impurity states in the in-gap region, resulting in high carrier density exceeding 10²¹ cm⁻³ and excellent optical transparency in the visible region.

Furthermore, we confirmed that the results of valence band and core-level photoemission measurements are consistent with prediction by the present band calculations.

アナターゼ型 Nb ドープ TiO₂(Ti_{1-x}Nb_xO₂, 以下 TNO)薄膜は低抵抗率(~2 x 10⁻⁴ Ωcm at 300 K)と高い可視光透過性(>80%)を併せもち、優れた透明導電性を示す[1, 2].

従来の透明導電体(In₂O₃系、ZnO系、SnO₂系)は *s* 電子を伝導電子としているが、TNO では *d* 電子を伝導している点が極めて特徴的である。さらに新しい透明導電体に対する産業界からの要望

は大きく、*d* 電子系新透明導電体の開発のためにも、微視的な伝導機構を解明し、フェルミ準位(*E_F*)近傍におけるバンド構造を深く理解することが必要となる。

そこで本研究では、アナターゼ型 Nb ドープ TiO₂(TNO)の第一原理計算と光電子分光測定を行い、理論・実験の両面から TNO のキャリア電子の起源とバンド構造を考察した。

電子状態計算には密度汎関数法を用い、アナターゼ型 TiO₂ セルの 16 個の Ti 原子の 1 つを Nb 原子で置換した(*x* = 0.0625 相当)[3].

Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ エピタキシャル薄膜($\rho \sim 4.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、キャリア濃度 $\sim 1.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 、ホール移動度 $9.2 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)は、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法により LaAlO₃(100)基板上に作製した。蒸着時の基板温度は 650°C、酸素分圧は 1×10^{-5} Torr とし、膜厚は 100 nm である。作製した TNO 薄膜は X 線回折によりエピタキシャル成長していることを確認した。共鳴光電子分光測定は、Photon Factory

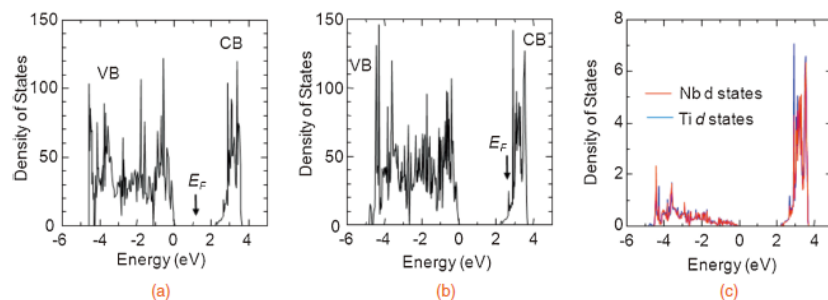


Fig. 1 Total DOS of (a) stoichiometric pure anatase TiO₂ and (b) stoichiometric Nb-doped anatase TiO₂ (doping amount correspond to *x*~0.625). (c) Partial DOS of Ti *d* (blue line), Nb *d* (red line) in stoichiometric Nb-doped anatase TiO₂.

の BL2C にて行った。

Figure 1 に(a)アナターゼ型ノンドープ TiO_2 と(b)TNO の状態密度の計算結果を示す。ノンドープ TiO_2 は E_F がバンドギャップの中間に位置しており、絶縁体的な特徴を示している。一方、TNO では E_F が伝導帯の中に位置しており、電子輸送特性に見られる金属的な電気抵抗温度依存性や、縮退半導体を示すキャリア濃度の温度依存性[1]とコンシステントな結果が得られた。また、ギャップ内準位が存在しないことも確認した。

Figure 1(c)に Ti と Nb について、 d 軌道に由来する部分状態密度を示す。伝導帯、価電子帯ともに両者はほぼ同一の形状を示し、Nb d 電子の寄与は伝導帯全体にわたって広がっていることから、Nb 原子は Ti と O と強く混成していることが示唆される。この強い混成のために Nb 原子が 90%以上もの高い活性化率を示すと考えられる。

また、第一原理計算では、Ti の $3d_{xy}$ と Nb の $4d_{xy}$ 軌道からなる伝導帯の底部から 0.49 eV のところに E_F が位置している。ドーピング量を変えてもバンド形状は変わらず、 E_F のみが変わると考えられ、TNO の電子状態は rigid band モデルでうまく説明できることがわかった。

次に共鳴光電子分光を行い、バンドギャップ内の状態について調べた(Fig. 2)。 E_F における $\text{Ti}3d$ 電子の寄与を評価するために、Ti $2p$ - $3d$ 共鳴光電子分光を行ったところ、非共鳴の場合($h\nu = 600$ eV)には E_F 近傍にピークは観察されないが、共鳴させた時($h\nu = 461.2$ eV)は E_F 付近にピーク構造を示し $\text{Ti}3d$ 電子が伝導帯の底部を形成していることがわかった。理論予測と同様に、この共鳴光電子分光測定からも、伝導に寄与する電子は確かに d 電子であることが確認された。バンドギャップ内に不純物準位

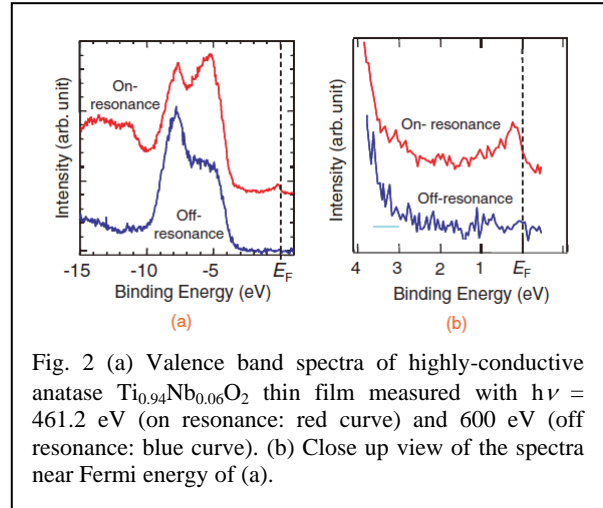


Fig. 2 (a) Valence band spectra of highly-conductive anatase $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ thin film measured with $h\nu = 461.2$ eV (on resonance: red curve) and 600 eV (off resonance: blue curve). (b) Close up view of the spectra near Fermi energy of (a).

は存在しないことも確認でき、Nb は効果的なドーパントとして働いていることが明らかとなった[3]。

以上、第一原理計算と光電子分光測定を用いて、アナターゼ型 Nb ドープ TiO_2 とアナターゼ型ノンドープ TiO_2 のバンド構造を考察した。その結果、 $\text{Ti}3d$ - $\text{Nb}4d$ 軌道は強く混成して、 d 軌道由来の伝導帯を形成することがわかった。Nb ドーピングはバンド構造を変えず、rigid-band 描像に理解することができる。高キャリア濃度、高移動度、高い可視光透過性を併せもつアナターゼ型 Nb ドープ TiO_2 のバンド構造を理解することができた。

謝辞 共鳴光電子分光については、東京大学 尾嶋正治教授、組頭広志准教授にお世話になりました。また、第一原理計算は東京大学 山下晃一教授と神坂英幸助教との共同研究となります。

References (参考文献)

- [1] Y. Furubayashi *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
- [2] 一杉太郎、“二酸化チタン透明導電材料のフロンティア” 応用物理 11月号 (2008) 1319.
- [3] T. Hitosugi *et al.*: *Appl. Phys. Express* **1**, 111203 (2008).