

# 二酸化チタン系透明導電体の電子状態

一杉太郎

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構  
神奈川科学技術アカデミー (KAST)

共同研究者

東京大学/KAST

長谷川哲也 教授、山田直臣、古林寛、  
中尾祥一郎、廣瀬靖、近松彰、ホァン フン ゴク ラン

東京大学

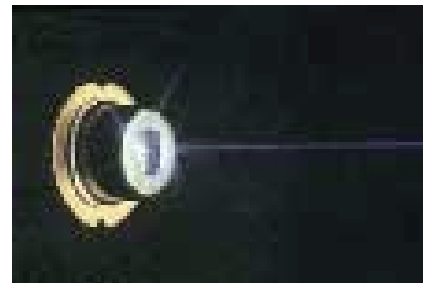
尾嶋正治 教授、組頭広志 准教授、山下晃一 教授、神坂英  
幸



# なぜ新透明導電体が必要なのか？

## 1. 透明導電体の応用先の拡大により、 求められる性能が多様化

- 有機ELディスプレイ 効率的なホール注入
  - 有機物との仕事関数のマッチング
- 白色LED 光取り出し効率の向上
  - 屈折率のマッチング
  - p-GaNとのオーミックコンタクト
- 色素増感太陽電池
  - 耐熱性、光学特性



## 2. Inの供給不安

# Where is a new transparent conducting oxide?

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

*d*-electron system      *s*-electron system

# 高電気伝導性 遷移金属酸化物

- $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$   $\rho \sim 2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}@300\text{K}, \rho \sim 6 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}@10\text{K}$
- $\text{ReO}_3$   $\rho < 1 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}@300\text{K}$
- $\text{Na}_x\text{WO}_3$   $\rho \sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$
- $\text{SrRuO}_3$   $\rho \sim 2.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm} @300\text{K}$
- $\text{SrTiO}_3$   $\rho \sim 10^{-4} \Omega\text{cm} @300\text{K}$   
(reduced, La-doped, Nb-doped)

$\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$  薄膜は遷移金属酸化物として、  
トップクラスの電気伝導性を有する

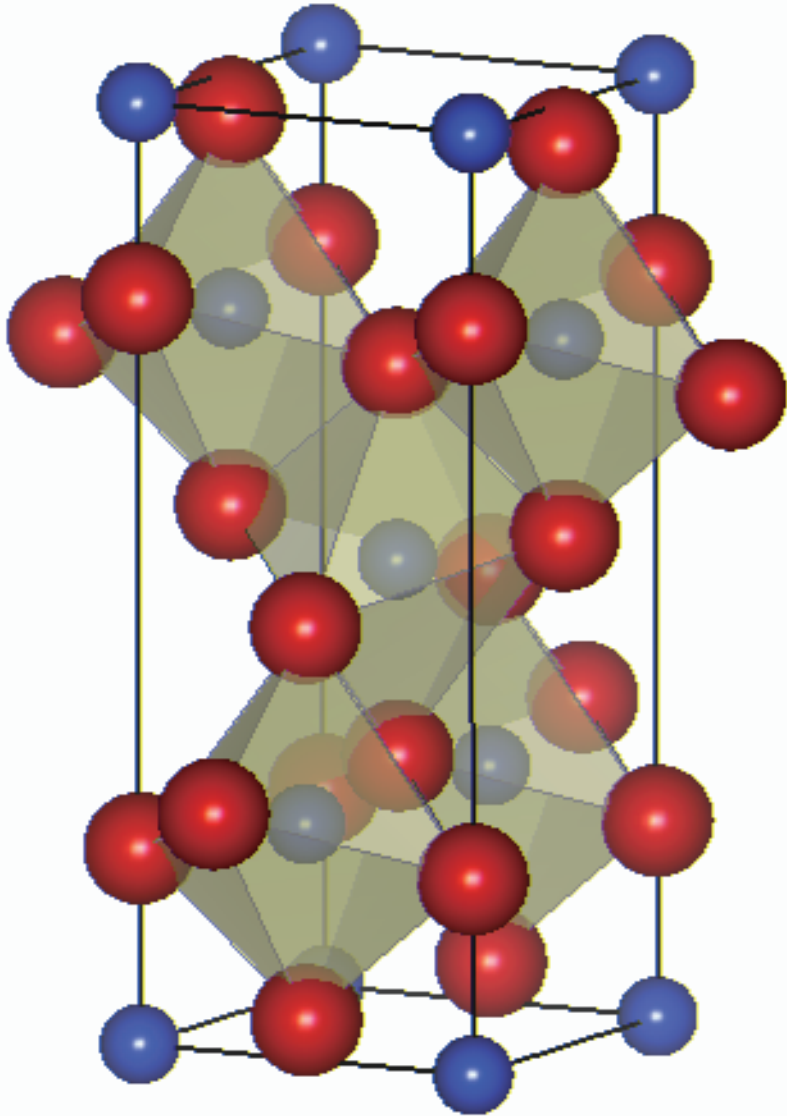
その電気伝導メカニズムは？

- 高濃度キャリアの源は？

Nbが非常に固溶しやすい。強い混成。

- 移動度は何が決めている？酸素欠損の寄与は？

# Anatase and rutile TiO<sub>2</sub>

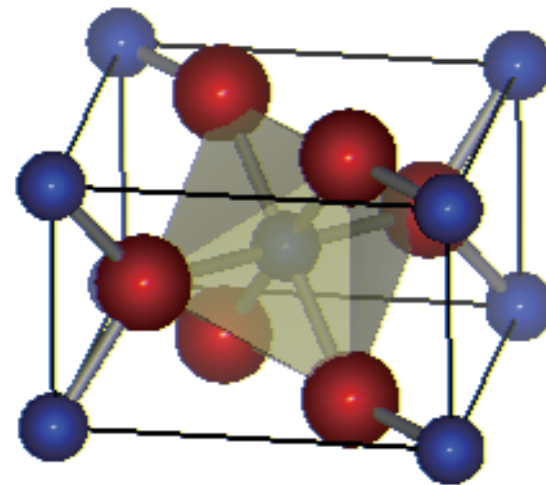


## Anatase

- Band gap 3.2 eV
- Famous for photocatalyst

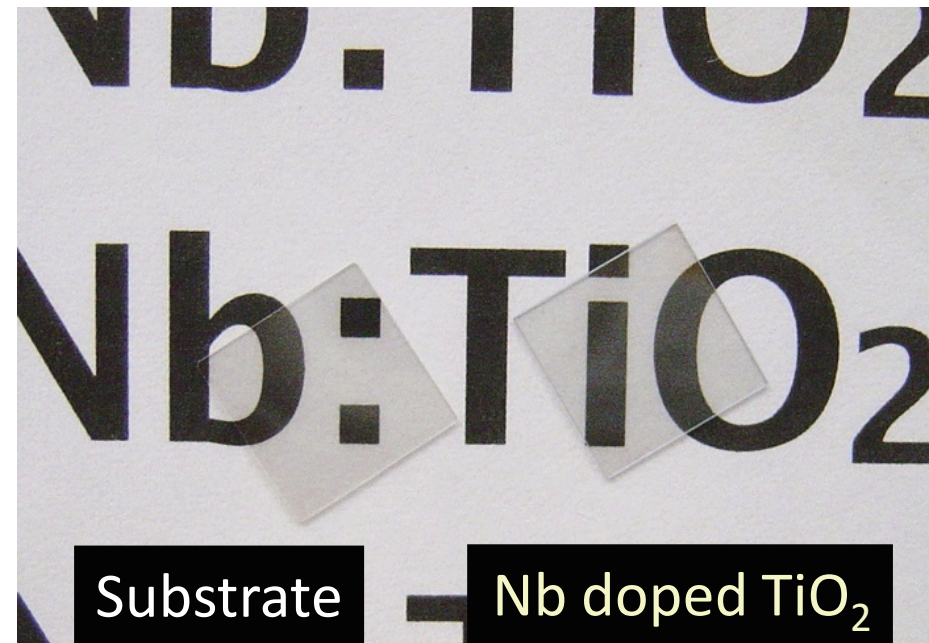
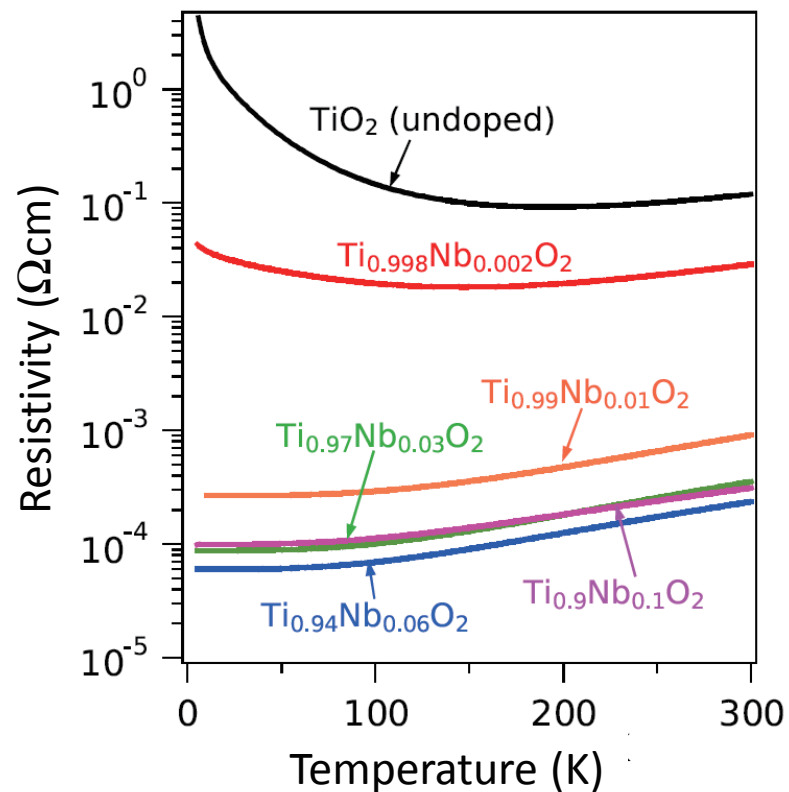
## Rutile

- Band gap 3 eV
- Most stable structure



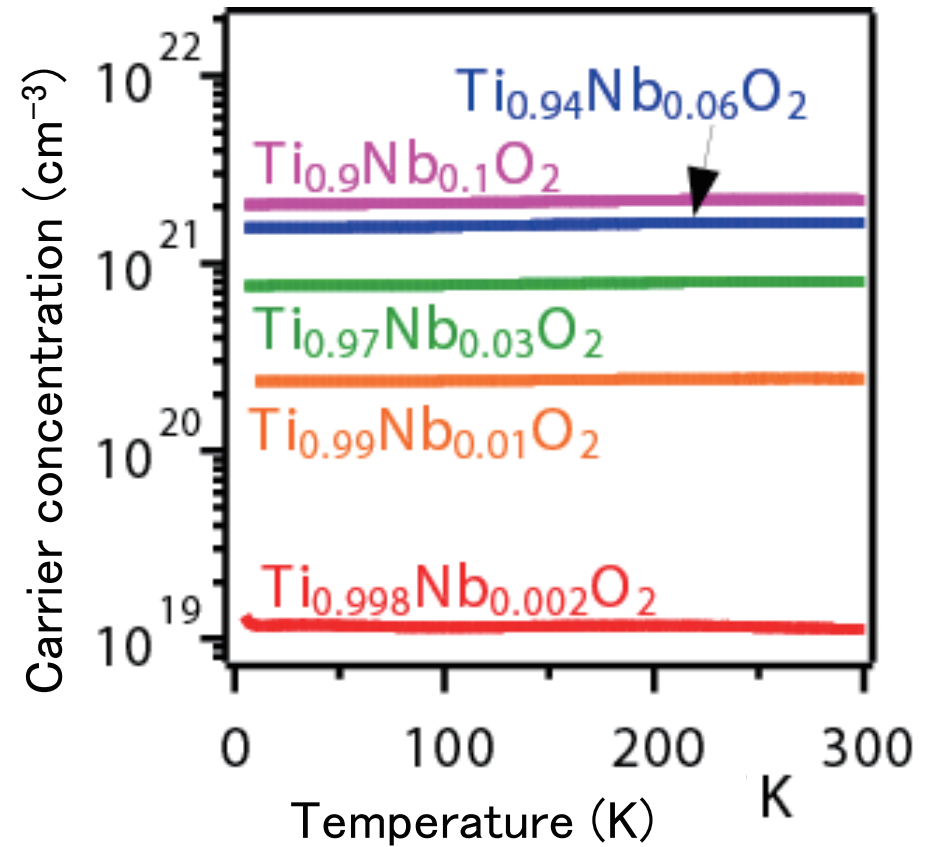
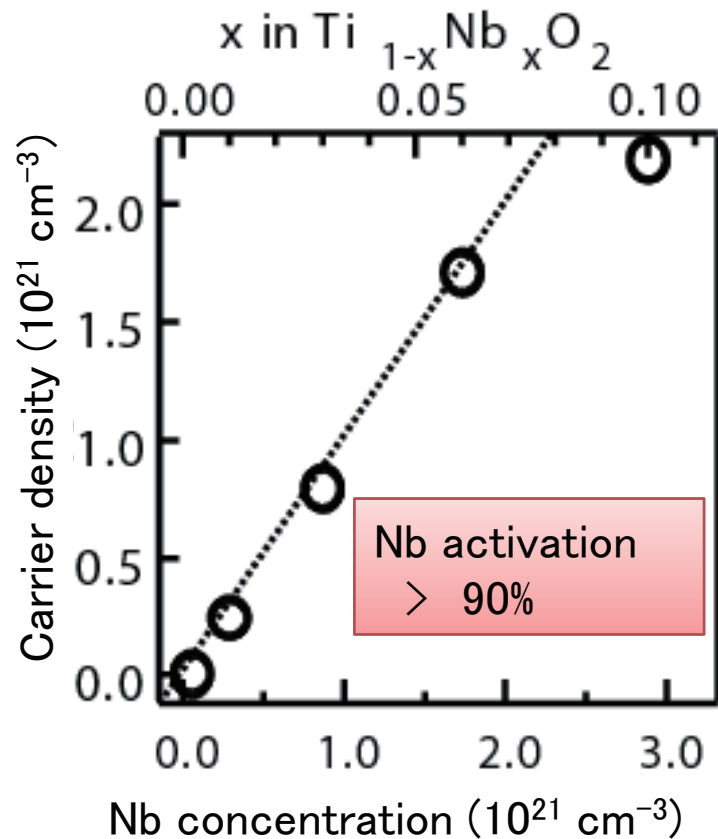
# Effect of Nb doping to anatase TiO<sub>2</sub>

Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> as  
Transparent Conducting Oxide (TCO)



Furubayashi *et al.* APL 86, 252101 (2005).  
Hitosugi *et al.* JJAP 44, L1063 (2005).

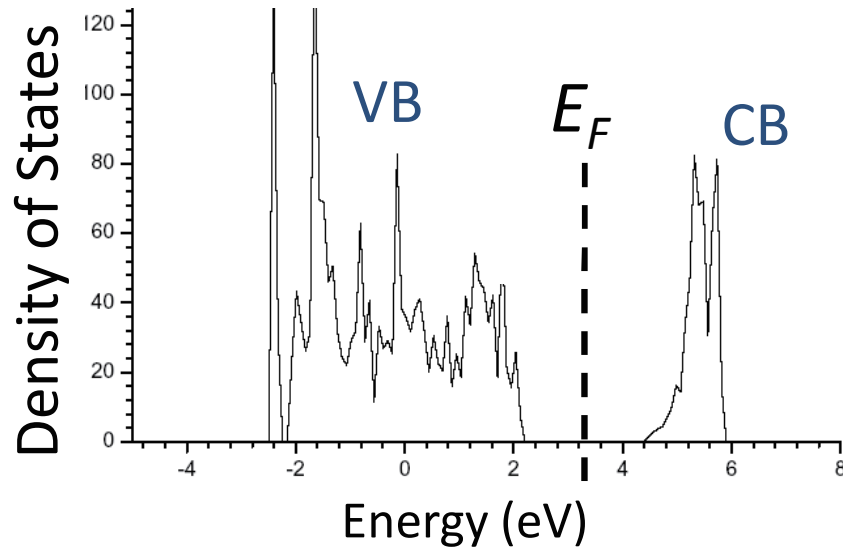
# Carrier density of $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$



High carrier density  $> 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

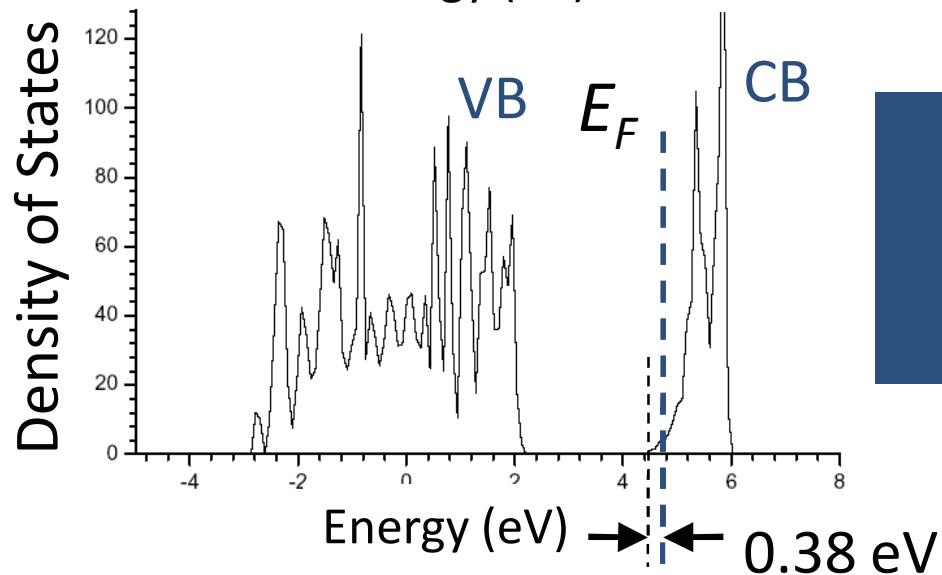
# First-principles calculations

DFT, USPP, VASP



Pure anatase TiO<sub>2</sub>  
(stoichiometric)

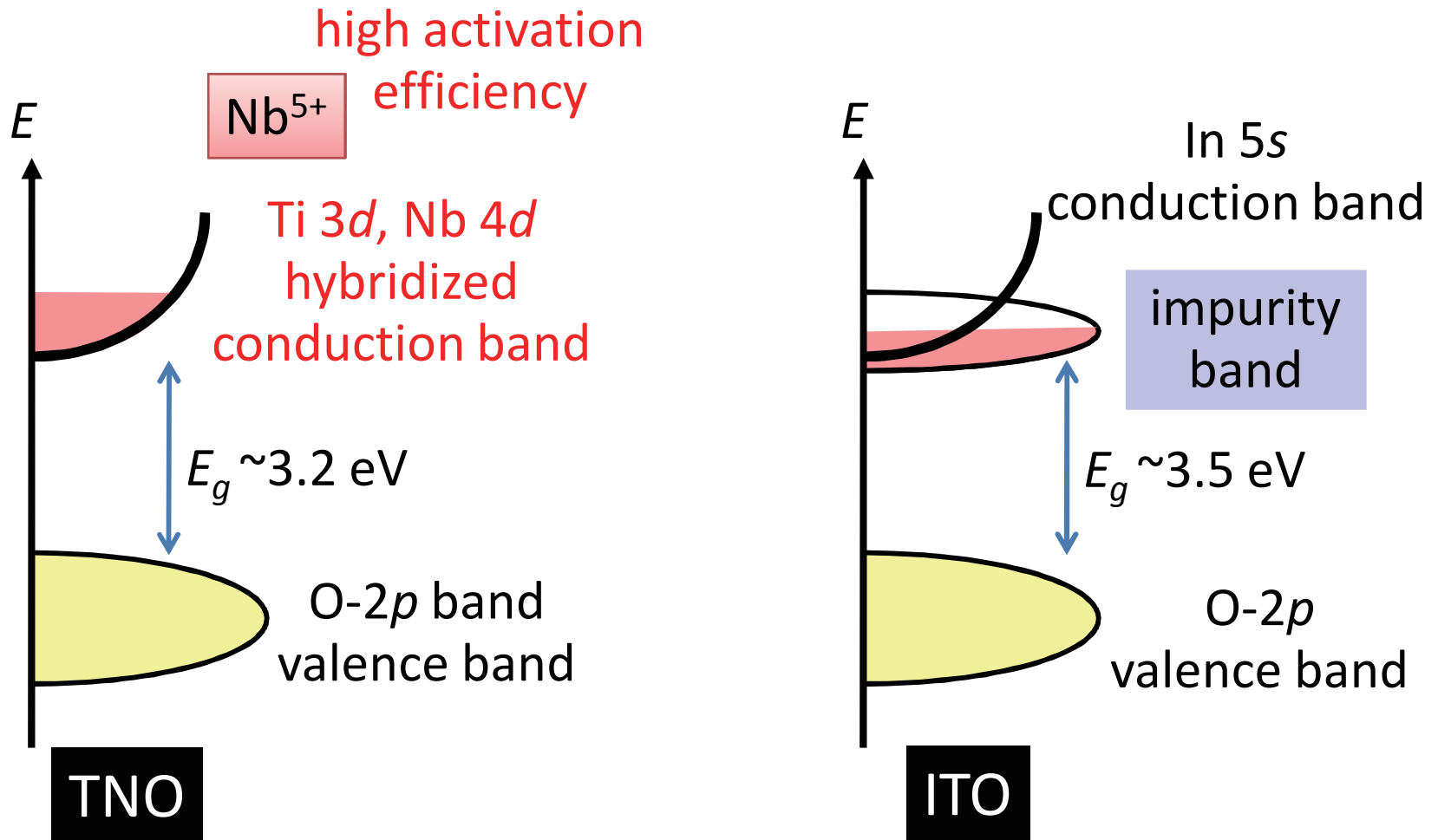
Univ. of Tokyo  
K. Yamashita, H. Kamisaka



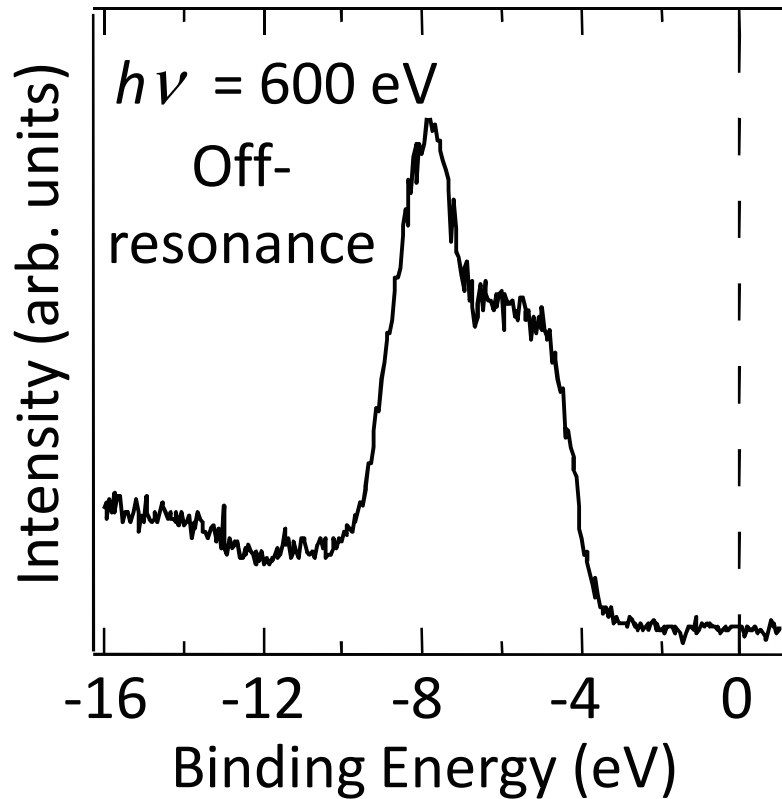
Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>  
x ~ 0.06  
(stoichiometric)



# Band structure of $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ (TNO)

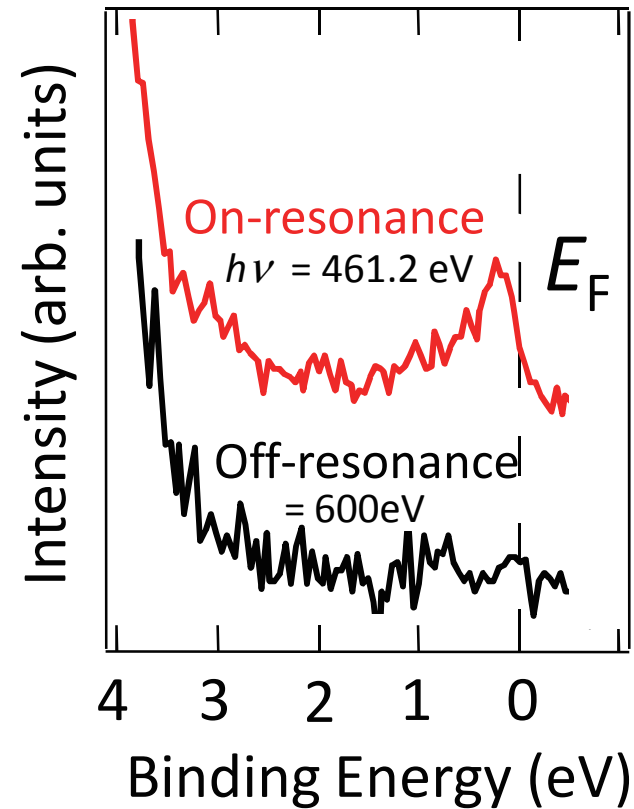


# Valence band spectrum (Resonant PES: Ti 2*p*-3*d*)



Epitaxial film  
( $P_{O_2} = 1 \times 10^{-5}$  Torr,  $T_s = 650^\circ\text{C}$ )

Hitosugi *et al.*,  
Appl. Phys. Express 1, 111203 (2008).



Ti 3*d* band is  
clearly observed

# まとめ

1. アナターゼ型TiO<sub>2</sub>はNbドーピングにより、  
金属 - 絶縁体転移を起こす

- $\rho = 2.1 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$  @300 K,  $6 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$  @5K
- ルチルは金属転移しない

2. Nb はTiとOと非常に強く混成する

- Nbの高い活性 (>90 %)
- 高キャリア濃度を実現

## *d*電子系 透明導電体群の探索

- 誘電率が高い物質が有利か?
- 高い移動度を保つ秘訣は?

— 杉太郎、応用物理 11月号 1319 (2008).

— 杉太郎、長谷川哲也、化学 62, 38 (2007).