

Title	アナターゼ構造のチタン酸化物に生じる不純物や欠陥の生成安定性に関する計算科学的解析
Author(s)	ABHISHEK, RAGHAV
Citation	
Issue Date	2022-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/18135">http://hdl.handle.net/10119/18135</a>
Rights	
Description	Supervisor:前園 涼, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	RAGHAV, Abhishek		
学位の種類	博士 (情報科学)		
学位記番号	博情第 479 号		
学位授与年月日	令和 4 年 9 月 22 日		
論文題目	<i>Ab initio</i> analysis of the formation stability of defects and dopant analysis in titanium dioxide with anatase structure		
論文審査委員	主査	前園涼	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		東条敏	同 教授
		大島義文	同 教授
		本郷研太	同 准教授
		小口多美夫	大阪大学大学院基礎工学研究科 特任教授

### 論文の内容の要旨

TiO<sub>2</sub> (anatase polymorph) is a wide band gap semiconductor, studied for its interesting optoelectronic properties. Intrinsic (or native) defects and extrinsic defects (dopants) can alter the band structure of TiO<sub>2</sub> in interesting ways, which can render this material suitable for certain optoelectronic applications like photocatalysts and transparent conducting oxides.

In this work, we perform a comprehensive *ab initio* electronic structure analysis of undoped and doped anatase systems using density functional theory aided by the Hubbard correction (DFT+*U*). Such an analysis could help in selecting better dopants for transparent conducting oxide (TCO) and photocatalytic applications. To avoid fitting *U* parameter to properties like band gap, we use the linear response *ansatz* to systematically compute *U* for the dopant atoms. The dopants considered are Nb, Ta, Mo, V, W, Cr, Co, Cu, La and Ce. Electronic structures of anatase with intrinsic defects are also reported. The intrinsic point defects considered are oxygen vacancies (*V<sub>O</sub>*), oxygen interstitials (*O<sub>i</sub>*), titanium vacancies (*V<sub>Ti</sub>*) and titanium interstitials (*Ti<sub>i</sub>*).

Out of all the intrinsic defects considered, *V<sub>Ti</sub>* and *Ti<sub>i</sub>* were found to be the most stable under equilibrium condition. *V<sub>O</sub>* and *Ti<sub>i</sub>* were found to form localized states in the band gap. In case of *V<sub>O</sub>*, the localized states were formed close to the conduction band. *Ti<sub>i</sub>* also formed mid gap defect states. Electron transition from the defect states to the conduction band could impart intrinsic *n*-type conductivity to anatase.

In the case of the dopant atoms considered, dopants like Nb, Ta, V and Ce formed states in the conduction band with no mid gap states. Dopants Nb, Ta and W were found to have the Fermi levels positioned near the conduction band edge, indicating these systems to exhibit *n*-type conductivity. Other dopants like Mo, W, Cr, Co, Cu formed states in the band-gap. Mid gap states could be undesirable for TCO applications because the electron transitions to/from the mid gap states would reduce the transparency. Dopants which form states close to the conduction or the valence band affect the curvature of these bands. Effective masses of charge carriers are defined by band curvatures and hence are altered when dopants perturb the band structure. Effective mass of electrons at the conduction band edge was found to be higher in doped systems than in pristine TiO<sub>2</sub>. Dopants also reduced the parabolicity of bands in general which leads to differences in effective mass values computed using different algebraic definitions.

This study provides an insight into how native defects and dopants affect the electronic structure of the host anatase material by forming impurity states and/or altering the band curvature, which in turn affects the optoelectronic properties of the material. Based on electronic structure and effective mass analysis, Nb, Ta and W are identified to exhibit higher transparency and conductivity as compared to the other dopants considered here. The theoretical results presented here, increase our understanding and show the potential of dopants to alter the properties in anatase TiO<sub>2</sub>.

Keywords: *ab initio*,  $TiO_2$ , transparent conducting oxide, effective mass, formation energy

### 論文審査の結果の要旨

物質の透明性と導電性は、その発現原理からも相互に相反する特性である。これらを共存させる稀な物質系(透明伝導体)が知られており、効率の高い太陽電池やディスプレイ材料として注目を集めている。従来材料はしかしながら、稀少元素の含有や毒性の問題があり、これらを代替できる材料開発が盛んに繰り広げられている。近年、透明半導体に元素ドーピングを行なって透明伝導体を実現する実験的試みが報告されているが、どのようなドーピング元素種をどの程度添加すると望ましい透明半導体を実現できるかを知るには莫大な探索を要する。本研究は、このような材料探索を大規模超並列計算による高スループット第一原理計算で実現したものである。導電性を求めてドーピングを行なった際に透明性が損なわるメカニズムを電子状態(電子準位構成)の言葉で模式化し、密度汎関数法第一原理計算で評価できる問題に落とし込んだ。具体的には、不純物準位の出現位置に関する可能性パターンで問題を把握し、「不純物準位がギャップ内には出現しない」という条件を満たすようなドーピング元素種を探索することで、望ましいドーピング元素種を絞り込んだ。さらに「伝導性に優れる」という特性を、伝導体下端のバンド分散曲率の高さとして捉えることで、密度汎関数法第一原理計算による評価比較を可能なものにして、候補物質をシミュレーションによってさらに絞り込むことに成功した。密度汎関数法の予見不定性に最大限の注意を払い、その予見性を大きく規定する交換相関汎関数に3種の可能性を採用し、注意深く較正を行なって予見結果の信頼性を担保した。その結果は高く評価され、高インパクトな学術誌に筆頭原著論文として採録されている[A. Raghav *et al.*, *Comp. Mat. Sci.* 184, 109925 (2020), Q1-journal]。

以上、本論文は、技術的にも高い関心を集めている透明伝導体の材料探索に大規模高スループット第一原理計算を適用して新材料予見を成功させた研究であり、最先端の大規模シミュレーションを駆使した系統的な研究調査によりシミュレーション科学の地平拡大に大きく貢献する新たな知見を提供した業績として学術的に貢献するところを認め、よって博士(情報科学)の学位論文として十分価値あるものと判断した。