

ルチル型酸化チタンの構造最適化計算

Structural Optimization Calculations for Rutile-type Titanium Dioxide

今 智峰

指導教員：黒木 雄一郎

サレジオ工業高等専門学校 機械電子工学科

セラミックス材料におけるイオン空孔は、光学的、電気的、構造的に重要な役割を担っている。本報告では、第一原理計算による空孔を含むルチル型酸化チタンの緩和構造を調査し、空孔の形成エネルギーを評価することを目的とする。

キーワード：ルチル型酸化チタン, 形成エネルギー, 構造最適化計算

1. 緒言

酸化チタンは酸素とチタンで形成される材料であり、構造相転移から温度や圧力に応じて、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの3種類の代表的な結晶構造が知られている。株式会社信光社の特許において、ルチル型酸化チタンを熱処理することによって、800nm付近で赤色から近赤外にかけて強い蛍光発光を示すことが報告された[1]。その発光原理は材料を熱処理により生じた真性欠陥が関係していると考えられる。イオン空孔は結晶性物質の電気的特性や光学特性に対して重要な役割を担っており、現在も研究対象としての注目度は極めて高い[2,3]。そこで本研究では、ルチル型酸化チタンにおける空孔を導入し、総電荷量を変化させたスーパーセルモデルを用いて形成エネルギーを計算し、どの総電荷量を持つ欠陥種が最も形成エネルギーが低い、すなわち安定しているのかを明らかにすることを目的とする。まずはチタン空孔の結果を報告する。

2. 方法

本研究における構造最適化計算では、PWscf(Plane-Wave Self-Consistent Field)という第一原理計算パッケージを用いる。ルチル型酸化チタンの cif 形式の

単位胞の初期構造を VESTA に読み込み、チタン空孔及び酸素空孔を含むルチル型酸化チタンのスーパーセルをモデリングする。まず始めに、自己無撞着場計算(Self-Consistent Field 計算)を行い、新旧全価電子密度分布の差分を収束させる。次に構造最適化計算(optimize 計算)を行い、結晶の安定な構造を計算する。それぞれの計算において各空孔の有効電荷の状態を考えると、チタン空孔を含むスーパーセルの場合、総電荷量のパラメーターを-4から0まで設定し、酸素空孔を含むスーパーセルの場合、0から+2まで設定する。次に酸素及びチタンの化学ポテンシャルを求める。最終的に各種欠陥及び各総電荷量を導入した緩和構造における全エネルギー及び完全結晶の全エネルギー、各原子種の化学ポテンシャルより空孔の形成エネルギーを求める。

3. 結果

図1にそれぞれルチル型酸化チタンのシミュレーションに用いた初期構造を示す。(a)図はスーパーセルの完全結晶、(b)図はチタン空孔を導入したスーパーセル、(c)図は酸素空孔を導入したスーパーセルである。図2はチタン空孔を導入し、総電荷量を0とした場合の構造緩和計算における全エネルギーの差

ΔE とステップ数の関係である。グラフを見ると 2 ステップで最も ΔE が高くなり、ステップ数が増加すると一度エネルギーが収束する。これは SCF の収束を意味し、この時に各原子に働く力が計算される。各原子に働く力の方向に新しい原子座標を設定して、くり返し SCF 計算を行うことで全エネルギーが収束、すなわち安定構造が導かれる様子が示されている。図 3 はチタン空孔を導入し、総電荷量を変えた時の緩和構造における全エネルギー及びフェルミエネルギーと総電荷量の関係を示している。系から電子が不足していくほど全エネルギーが減少し、フェルミエネルギーは下に凸になって減少する事がわかった。

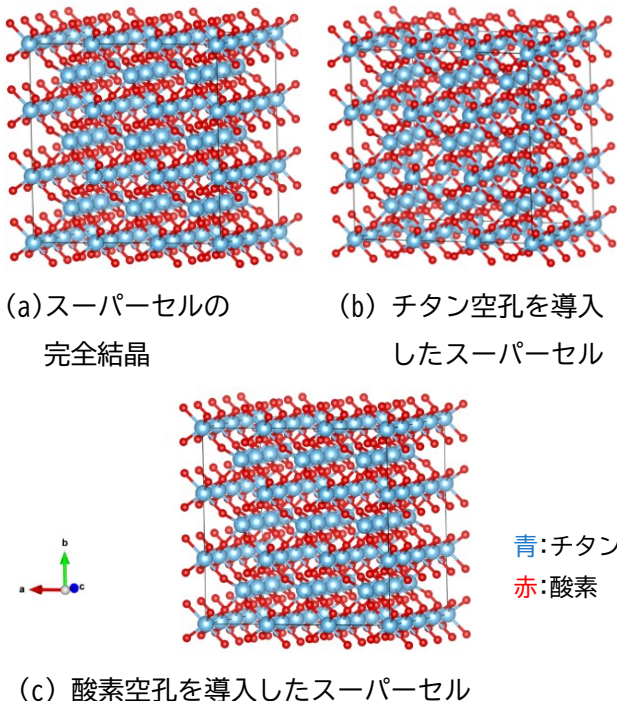


図 1 ルチル型酸化チタンの初期結晶構造

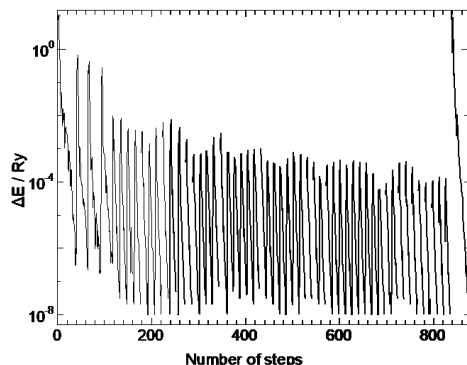


図 2 チタン空孔を導入し、総電荷量を 0 とした場合の構造緩和計算における全エネルギーの差 ΔE とステップ数の関係

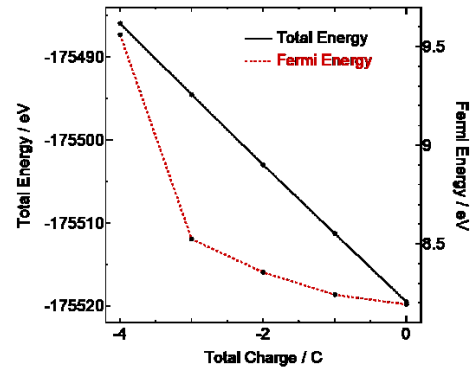


図 3 チタン空孔を導入し、総電荷量を変えた時の緩和構造における全エネルギー及びフェルミエネルギーと総電荷量の関係

4. 結言

本研究ではルチル型酸化チタンのスーパーセルモデルを構築し、チタン空孔を導入して SCF 計算を行った。更に各総電荷量のパラメーターを設定して構造最適化計算を行った。

5. 今後の予定

総電荷量を変えた際のチタン空孔を導入した緩和構造における全エネルギー及びフェルミエネルギーを用いて次の式から形成エネルギーを求める。

$$E_f[D^q] = E[D^q] - E_p - \sum_{i=1} n_i \mu_i + q \{ \varepsilon_{VBM} + \Delta_{eF} \}$$

但し、 n_i は取り除いた原子数 (負の値)、 μ_i は原子種 i の化学ポテンシャル、 ε_{VBM} は VBM からのフェルミ準位のエネルギー位置、 Δ_{eF} は平衡フェルミ準位である。種々の欠陥及び電荷について同様の計算を実施し、最安定な欠陥種とその構造を推定する。更に酸素空孔についてもチタン空孔と同様に SCF 計算と構造最適化計算を実施し、空孔の形成エネルギーを求める。

6. 文献

- [1] 特開 2010-53213 「蛍光発光材料及びその製造方法」(株式会社信光社)
- [2] S. B. Zhang and J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett., 67, 2339(1991)
- [3] Y. Kumagai and F. Oba, Phys. Rev. B, 89, 195205(2014)