

1P109

BaTaO₂N ドープ系の結晶構造及びバンド構造についての理論的研究

(東大院工¹, JST-CREST²) ○入口 広紀^{1,2}, Giorgi Giacomo^{1,2}, 山下 晃一^{1,2}

Theoretical Studies of Structural and Electronic Properties of Doped BaTaO₂N Systems

(Sch. Eng., The Univ. of Tokyo¹, CREST-JST²)

○Hiroki Iriguchi^{1,2}, Giacomo Giorgi^{1,2}, Koichi Yamashita^{1,2}

【緒言】

水分解型光触媒は、水素燃料のクリーンな製造プロセスとして期待され、水素生成量の向上のためには可視光に応答すること ($E_g \approx 2.0$ eV) が望まれている。ペロブスカイト型構造をもつ BaTaO₂N は、1.8 eV と可視光応答に適したバンドギャップを持つ。また、伝導帯および価電子帯のエネルギーが酸化還元準位を挟んでいるため、水の全分解反応を起こすための熱力学的な条件を満たしている。しかしながら、これまでの報告では水素生成反応の発生しか確認されておらず、全分解の達成には物性の制御が必要である[1]。

BaTaO₂N で水全分解反応を達成した事例には、BaZrO₃ との固溶体形成[2]、Ta 位への W ドープ[3] が挙げられる。そのため、Ta 位への不純物ドープは BaTaO₂N の物性の制御に有効であると考えられるが、その理論的背景は明らかになっていない。

本研究では Ta 位に同族元素の Nb をドープすることによって BaTaO₂N の物性の制御を試みる。加えて、BaTaO₂N の水全分解を実験的に成功させた Ta 位 W ドープ[3]についても同様に計算した。これらの結果を比較することで Ta 位ドープがバンドギャップ、価電子帯伝導帯のエネルギー準位に与える影響について有用な知見を得ることを目標とする。

【計算手法及び手順】

計算パッケージ VASP5.3.2 を用いて、密度汎関数法 (DFT) 計算を行った。交換相関汎関数に GGA の PBE を用い、基底関数にはカットオフエネルギー500eV の平面波基底を用いた。k 点サンプリングは各構造において 1 Formula Unit あたり $12 \times 12 \times 12$ となるように設定した。

【結果と考察】

はじめに、BaTaO₂N の O, N 配列 (anion order) について考慮した。非ドープ BaTaO₂N について実験により局所構造として提案された anion order モデル [4]と、大きな単位格子について計算で安定とされた anion order モデル[5]についてエネルギー安定性の比較を行った。その結果、前者は antipolar-cis、後者では A-type が最安定となった (図 1)。

続いて、これらの構造で Nb ドープ率 6.25% のモデルを構

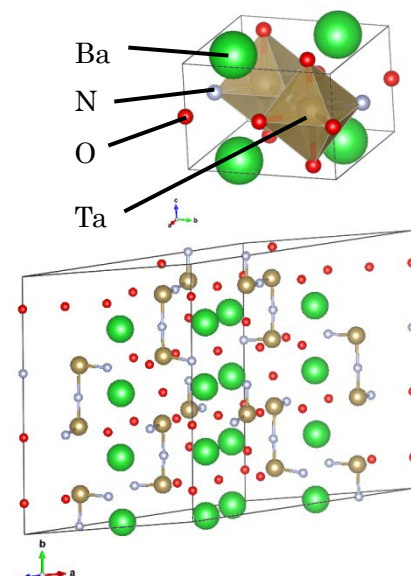


図1 BaTaO₂N の antipolar-cis(上) と A-type(下)anion order の構造

築し、構造最適化計算を行った。その結果、非ドーブ時とドーブ時で同一の anion order モデルが最安定となった。また、全てのモデルでペロブスカイト構造の八面体に歪みが生じることが確認され (octahedral-tilt の拡大) , そのバンドギャップは非ドーブモデルと比較して拡大した。この octahedral-tilt とバンドギャップ変化の関係は既往の研究と一致している [1]。バンドギャップ拡大の原因を検証すべく、電子状態密度 (DOS : Density Of State) を計算した (図 2) 。伝導帯内部に Nb の d 軌道が存在するものの、そのバンド端への寄与がわずかであることが確認された。そのため、バンドギャップの拡大の要因はドーブした Nb の d 軌道ではなく、構造の歪みによるものだと考えられる。

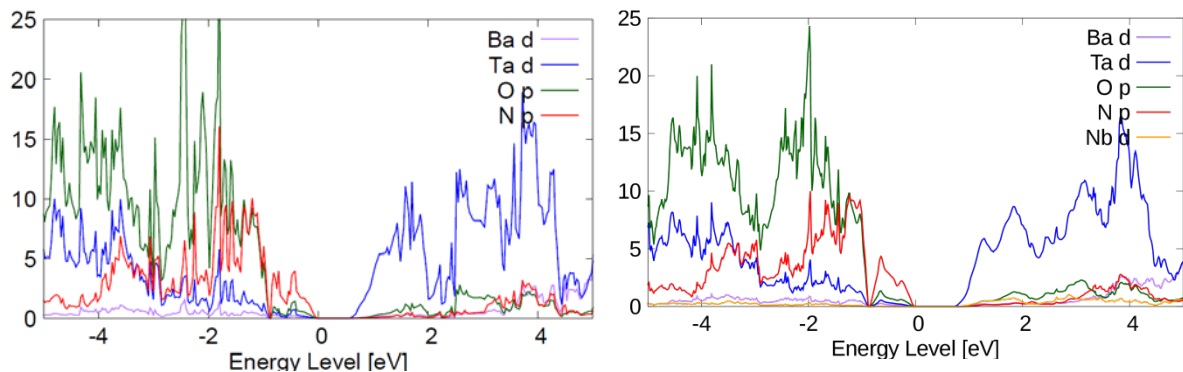


図 2 antipolar-cis 構造の非ドーブ時 (左) とドーブ時 (右)

このことを検証するため、構造最適化済みである図 2 の構造をもとに Nb 原子を Ta に戻したモデルに対して構造最適化を行わず物性を求める計算を行った。その結果、バンドギャップはドーブ時とほぼ同じ値が得られたことから、バンドギャップ拡大の要因が octahedral-tilt による軌道の状態の変化であることが示唆された。

また、W ドープモデルに対して同様な計算を行った。その結果、図 3 に示すような軌道準位が伝導帯下端 (Ta 5d 軌道) 付近に現れ、n 型半導体となることが確認された。また、構造は Nb ドープと同様に歪みを引き起こし、バンドギャップの拡大も確認された。

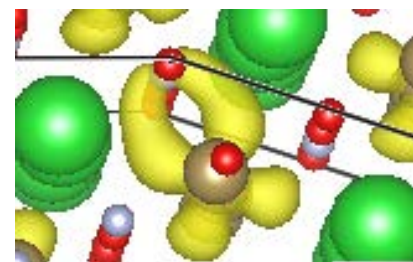


図 3 A-type 構造 W ドープモデルで伝導帯下端付近に現れた軌道

【結言】

DFT 計算によるドーブモデル計算から、BaTaO₂N の Ta 位 Nb ドープは構造の歪みをおこし、それによりバンドギャップが拡大することを明らかにした。また、Ta 位 Nb ドープをいくつかの anion order モデルに関して検証したが、Nb ドープによって安定な anion order は不変であり、やはりバンドギャップの広がりが見られた。このことと W ドープの結果から、ペロブスカイト型酸窒化物の B サイト金属の変化によって octahedral-tilt が変化し、バンドギャップが拡大することが示唆された。

【参考文献】

- [1] S. Balaz, S. H. Porter, P. M. Woodward, L. J. Brillson, *Chem. Mater.* 2013, 25, 3337-3343
- [2] T. Matoba, K. Maeda, K. Domen, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 14731-14735
- [3] K. Maeda, D. Lu, K. Domen, *Angew. Chem.* 2013, 125, 6616-6619
- [4] K. Page, M. W. Stoltzfus, et al., *Chem. Mater.* 2007, 19, 4037-4042
- [5] Y. Hinuma, I. Tanaka, et al., *Chem. Matter.* 2012, 24, 4343-4349