

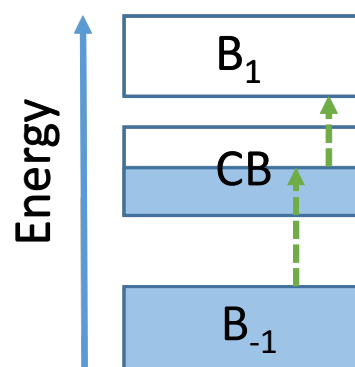
DFT 計算を用いた Sr 欠陥による SrNbO<sub>3</sub> バンド構造への影響

(東大院工・JST-CREST) ○金子正徳, Giacomo Giorgi, 山下晃一

Effect of Sr vacancies on the bandstructure of SrNbO<sub>3</sub>: A DFT analysis

(The Univ. of Tokyo・JST-CREST) ○Masanori Kaneko, Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita

【はじめに】水分解光触媒では、光を吸収することで生じる励起電子と正孔が水分子を活性化し、水素や酸素が発生する。この水分解反応は、自然エネルギーを化学エネルギーとして蓄積する技術であり、エネルギー問題解決のための要素技術として、その確立が期待されている。中でも、水分子を水素と酸素に同時に分解する完全分解反応を、可視光照射下で実現することは未だ困難であり、実用化にむけての大きな課題の一つである。可視光照射下での分解が困難な原因の一つは、低いキャリア移動度である。既存の半導体材料では、可視光吸収効率を上げるため不純物ドーピングをしており、これにより生じるトラップ準位がキャリアの移動を妨げる。移動度を維持するためには、トラップ準位を介さない新規のキャリア生成機構、そして材料が必要である。その有力な候補の一つとして考えられるのが、

図1 SrNbO<sub>3</sub> のバンド構造

2012年に Xiaoxiang Xu らの提案した Sr<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> である。Sr 欠陥をもつ Sr<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> は、導体でありながら水分解触媒活性を持つことが実験的に確認されたため、移動度を維持したキャリア生成が期待されている[1]。SrNbO<sub>3</sub> の電子状態は、密度汎関数法を用いた第一原理計算により研究がなされており、フェルミエネルギー周辺には、図1に示す3つのバンドが存在することが確認された。B<sub>-1</sub> は電子が完全に占有し、CB は部分占有されており、B<sub>1</sub> は全く占有されていない。現在、実測の光学ギャップと計算結果を比較することで光励起に寄与するエネルギーギャップの特定が試みられている[1-3]。しかし、計算条件や構造に依存して、各バンド間のエネルギーギャップは多少の変化をうけるため、現状その特定は達成されていない。そこで、本研究では第一原理的にバンド構造及び光吸収を計算し、ペロブスカイト型導電性水分解光触媒である Sr<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> の光触媒活性に寄与するエネルギーギャップ・バンドを明らかにすることを目的とした。

【方法】密度汎関数法 (DFT) を用いた第一原理計算プログラムである GPAW を利用した。構造最適化計算及びバンド構造計算について、交換相関汎関数は PBE, グリッド基底関数を用いグリッドの細かさは一辺を 0.20Å, k 点は Monkhorst-Pack 法を用いて Gamma 点にシフトした 8×8×8 点をサンプリングした。また、光吸収については、平面波基底による RPA(Random Phase Approximation)を用いて誘電関数の虚部を計算した。このとき、カットオフエネルギーは 500eV, k 点は Monkhorst-Pack 法を用いて Gamma 点にシフトした 8×8×8 点をサンプリングした後、密

度を固定し  $k$  点を  $12 \times 12 \times 12$  点として計算した。また、Sr 欠陥モデルである  $\text{Sr}_{0.875}\text{NbO}_3$  を  $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルモデルを作成し Sr 原子を一つ取り除くことで作成した。

$\text{SrNbO}_3$  と  $\text{Sr}_{0.875}\text{NbO}_3$  について格子定数・原子位置の最適化後、バンド構造・PDOS(Partial density of states)計算を行った。また、 $\text{SrNbO}_3$  について光吸収を計算した。

**【結果と考察】** 電子状態計算を行ったところ既往の研究で述べられているとおり、3つのバンド  $B_{-1}$ , CB,  $B_1$  が存在することが確認された。 $\text{SrNbO}_3$  の吸光スペクトルについて、誘電関数  $\epsilon$  の虚部を計算したところ、2.8eV と 5.7eV 付近に大きなピークが見られた。バンド構造と比較すると 2.8eV 付近のピークは CB から  $B_1$  へ、5.7eV 付近のピークは  $B_{-1}$  から CB への遷移だと考えられる。

次に、欠陥を含む  $\text{Sr}_{0.875}\text{NbO}_3$  についてもバンド計算を行った。 $\text{SrNbO}_3$  ・  $\text{Sr}_{0.875}\text{NbO}_3$  についての PDOS を図 2 に示す。 $B_{-1}$  のバンドは主に O 原子の p 軌道から、CB や  $B_1$  は主に Nb 原子の d 軌道からなっていることがわかる。特に、 $B_{-1}$  のバンド上端は O 原子の p 軌道のみ、CB のバンド下端は Nb 原子の d 軌道のみによって構成されている。CB 内フェルミ準位以下の電子が専有している準位は、ほとんど Nb の d 軌道によって構成されているが、これは、Sr が 2 価、Nb が 5 価であるため、 $\text{SrNbO}_3$  が  $d^1$  金属酸化物であるためであると考えられる。また、Sr 欠陥を作ることによって各バンドのフェルミ準位を基準としたエネルギーが上昇することが確認された。このことから、光励起が  $B_{-1} \rightarrow \text{CB}$  だと仮定した場合、欠陥を作成することでエネルギーギャップが縮小することと考えられる。すでに実験によって Sr 欠陥量の増加にともなって光学ギャップが縮小することが確認されているため[1]、光励起が  $B_{-1} \rightarrow \text{CB}$  に起因している可能性がある。

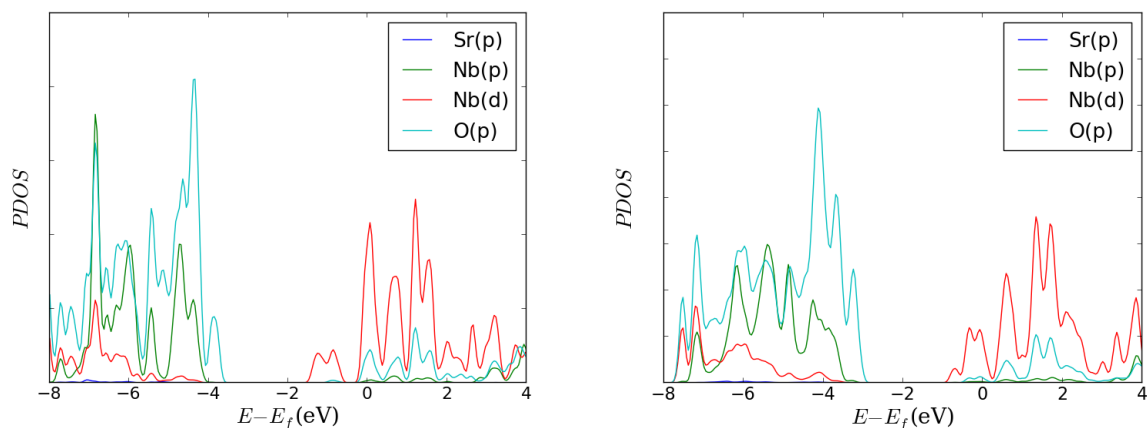


図 2 PDOS (左:  $\text{SrNbO}_3$ , 右:  $\text{Sr}_{0.875}\text{NbO}_3$ )

### 【参考文献】

- [1] X. Xu *et al.*, *Nat. Mater.* **11**, 595 (2012).
- [2] Y. Zhu *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 5593 (2013).
- [3] C. Sun and D. J. Searles, *J. Phys. Chem. C* **118**, 11267 (2014).