

## Ta系ペロブスカイト型酸窒化物光触媒の

## キャリア拡散に関する理論的研究

(東大院・工<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○入口 広紀<sup>1,2</sup>, 渡部 絵里子<sup>1</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>Theoretical Studies of Carrier Diffusion in Tantalum Oxynitride  
Perovskite Photocatalyst(School of Engineering, The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, CREST-JST<sup>2</sup>)○Hiroki Iriguchi<sup>1,2</sup>, Eriko Watanabe<sup>1</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

## 【緒言】

水分解光触媒反応による水素生成のため、可視光応答性を持つ光触媒材料が求められている。BaTaO<sub>2</sub>Nは価電子帯上端・伝導体下端が水の酸化還元電位を挟む上に可視光応答に適したバンドギャップを持つため注目されている。これまでの実験で犠牲試薬下での水素生成および酸素生成反応が確認されており[1]、水全分解反応の達成には主にキャリア拡散に関する物性の改善が必要であると考えられる。本研究では、ペロブスカイト型酸窒化物のアニオン原子の配列に注目し、第一原理計算に基づくキャリア緩和時間の計算によって、BaTaO<sub>2</sub>Nの構造とキャリア拡散特性の関係を考察した。

## 【理論・計算手法】

光励起キャリアの失活過程の一つであるフォノンを介した熱緩和に注目した。この系において電子・フォノン相互作用を考慮するためにハミルトニアンを

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1)$$

と原子核座標に対して Taylor 展開する。 $\hat{H}_0$ は最安定な座標における電子ハミルトニアン、 $\hat{H}_1$ と $\hat{H}_2$ は座標によって微分されたそれぞれ一次及び二次の項となる。ここで、 $\hat{H}_1$ と対応する Fan の自己エネルギーと呼ばれる項は、

$$\Sigma_{nk}^{\text{Fan}}(i\omega, T) = \sum_{n'q\lambda} \frac{|g_{nn'k}^{q\lambda}|^2}{N_q} \left[ \frac{N_{q\lambda}(T) + 1 - f_{n'k-q}}{i\omega - \varepsilon_{n'k-q} - \omega_{q\lambda} - i0^+} + \frac{N_{q\lambda}(T) - f_{n'k-q}}{i\omega - \varepsilon_{n'k-q} + \omega_{q\lambda} - i0^+} \right] \quad (2)$$

と表される。自己エネルギーが静的であるという on mass shell 近似のもとで、キャリアの緩和時間は

$$\tau^{-1} = 2 \text{Im} \Sigma_{nk}^{\text{Fan}}(i\omega, T) \quad (3)$$

と表される[2]。 $g_{nn'k}^{q\lambda}$ は電子・フォノンカップリング定数、 $N_q$ はフォノンの  $q$  点サンプリング数、 $f_{nk}$ はフェルミ分布関数、 $N_{q\lambda}(T)$ はボーズ分布関数である。すなわち、電子・フォノンカップリング定数を計算することによってキャリアの緩和時間が求められる。

計算パッケージ Quantum Espresso[3]に含まれるプログラム PWscf と Phonon により、それぞれ電子状態計算とフォノンおよび電子・フォノンカップリング定数の計算を行った。これらの計

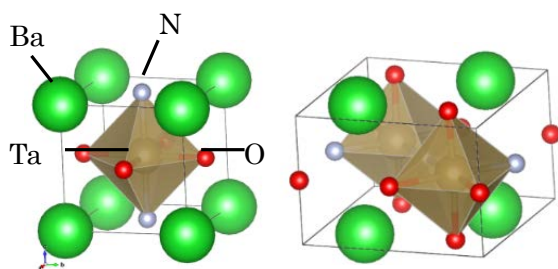


図 1 : BaTaO<sub>2</sub>N の trans 型(左)と cis 型(右)構造

算結果を用いて Yambo [4]によってキャリア緩和時間を計算した。交換相関汎関数に GGA-PBE を、ノルム保存型擬ポテンシャルのもとでカットオフエネルギー120 Ry の平面波基底を用いた。

ペロブスカイト型酸窒化物はアニオン原子の配列によって電子状態が変化することが報告されているため[5]、trans 型と cis 型 (図 1) でキャリアの緩和時間を計算し、比較検討を行った。

### 【結果・考察】

図 2 に trans 型と cis 型の BaTaO<sub>2</sub>N のキャリア緩和時間を示す。この結果より、BaTaO<sub>2</sub>N のキャリア緩和はおよそ 10~100 fs 程度のスケールで起こることがわかる。trans 型と cis 型の結果を比較すると、特に価電子帯上端近傍でキャリアの緩和時間が大きく異なることが明らかになった。BaTaO<sub>2</sub>N の伝導帯下端、価電子帯上端を構成する軌道はそれぞれ Ta の 5d 軌道、O および N の 2p 軌道であることから、アニオンの原子配列がキャリア拡散に影響を与えることが明らかになった。

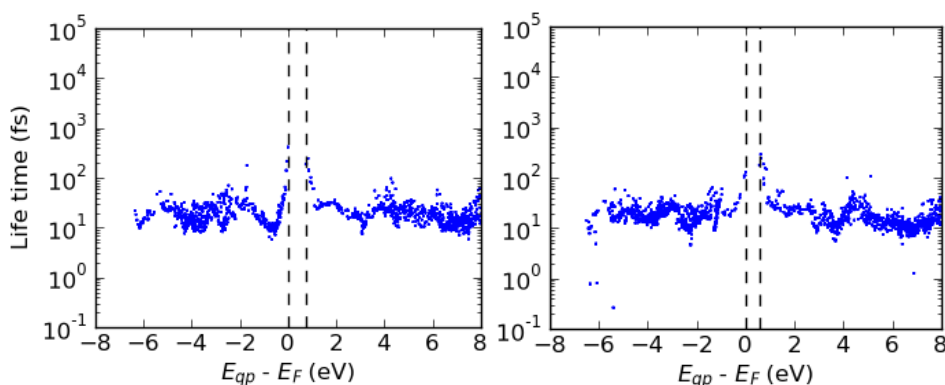


図 2 : trans 型 (左) と cis 型 (右) の BaTaO<sub>2</sub>N キャリア緩和時間

以上に加えて当日は BaTaO<sub>2</sub>N のキャリア緩和に関する物性の詳細な考察、さらには欠陥を含む系による欠陥準位へトラップされるキャリア寿命について議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] M. Hojamberdiev, K. Yubuta, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 4663 (2015)
- [2] H. Kawai, G. Girogi, A. Marini, K. Yamashita, *Nano Lett.*, **15**, 3103 (2015)
- [3] P. Giannozzi, et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009)
- [4] A. Marini, C. Hogan, M. Gruning, D. Varsano, *Comput. Phys. Commun*, **180**, 1392 (2009)
- [5] A. Fuertes, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3293 (2012)