

3P129

DFT 計算を用いた d¹ 型水分解光触媒 Sr_{1-x}NbO₃ の光吸収およびバンド構造

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

Optical Properties and Band Structure of d¹-Type Photocatalyst Sr_{1-x}NbO₃: A DFT analysis
(The Univ. of Tokyo・JST-CREST) ○Masanori Kaneko, Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita

【序論】

ペロブスカイト構造をとる Sr_{1-x}NbO₃ は、導電性を持ちつつ水分解触媒活性を持つことが実験的に確認され、移動度を維持したキャリア生成が期待されている。Sr_{1-x}NbO₃ の電子状態は Nb 原子が d¹ 電子状態をとり、金属様のバンド構造をもつ。DFT を用いた第一原理計算により、フェルミエネルギー周辺には、B₋₁(電子が完全に占有)、CB(部分占有)、B₁(非占有)と呼ばれる 3 つの特徴的なバンド群の存在が確認されている。実測の光学ギャップは 1.9 eV であり、計算結果と比較することで触媒反応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。しかし、構造・欠陥等に依存して各バンド間のエネルギーギャップが変化するため[1-3]、現状その特定は達成されていない。そこで、第一原理的にバンド端位置および光の吸収スペクトルを計算することで、光触媒活性に寄与するエネルギーギャップを検討し、さらに Sr 欠陥・カチオン置換によるエネルギーギャップへの影響について検討した。

【方法】

計算パッケージ VASP により DFT 計算を行った。平面波基底を用い、カットオフエネルギーは 500 eV とした。Monkhorst-Pack により 8×8×8 点/f.u.のサンプル k 点を採用した(但し、誘電関数計算については 20×20×20 点/f.u.)。電子の局在性を考慮するため汎関数として PBE+U を選択した。U パラメータは、吸収スペクトルが実験の光学ギャップを再現する様に決定し、U(Nb, d)=4.0 eV とした。計算モデルとして、欠陥なしモデル(SrNbO₃)・欠陥モデル(Sr_{1-x}NbO_{3-y}:2×2×2 のスーパーセルから原子を削除)・表面モデル((100)面 15 層のスラブモデル, SrO 終端・NbO₂ 終端・O 吸着終端)・A サイトカチオンの置換モデル(CaNbO₃, BaNbO₃)を作成した。また、比較のための高精度な誘電関数の計算として、SrNbO₃ について、計算パッケージ Quantum Espresso および Yambo を用いて BSE 計算を行った。

【結果と考察】

欠陥のない理想的な SrNbO₃ のバルク構造では、既往の研究通り、3 つのバンド B₋₁, CB, B₁ が存在し、それぞれ主に O(p), Nb(d), Sr(d)/Nb(d)によって構成されることが分かった。誘電関数の虚部をバンド間毎に計算すると、SrNbO₃ の 1.9 eV 付近の光学ギャップは CB→B₁ によることが分かった(図 1)。また、誘電関数の虚部を k 点毎に計算することで、光学ギャップへの寄与が最も大きい k 点は Γ 点や X 点ではなく、Γ 点付近の対称性の低い k 点であることがわかった(図 2)。光学ギャップは、バンド図を超えた議論が必要であると考えられる。

光学ギャップは Sr 欠陥量にほとんど依存しないことがわかっているが[1][4], Sr 欠陥のみを作成した場合, これを再現することが出来なかった. しかし, 同時に O 空孔を作成することで再現できることが分かった. したがって, $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$ は Sr 欠陥と同時に O 空孔が形成されており, Nb 原子が常に d^1 電子状態であることが推測される.

表面は(100)面の SrO 終端や NbO₂ 終端よりも NbO₂ 終端に O 原子を吸着した表面が安定し, CB→B₁ が H₂・O₂ 酸化還元準位を挟むため(図 3), 水分解光触媒としても適切であると考えられる. A サイトカチオンを置換した場合にも B₋₁, CB, B₁ と考えられる特徴的なバンドが現れ, 2 eV 付近に光学ギャップが得られたため, これらも水分解光触媒としての活性を持つ可能性がある.

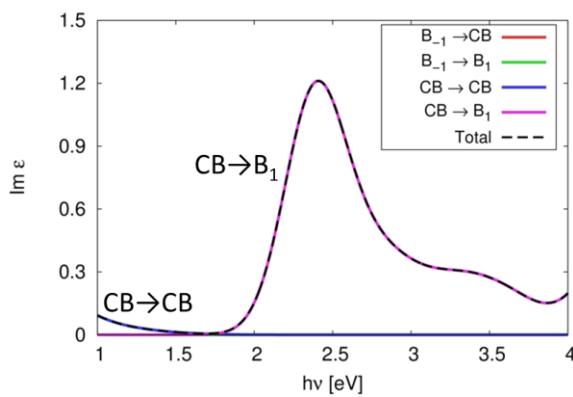


図 1 バンド毎の誘電関数の虚部

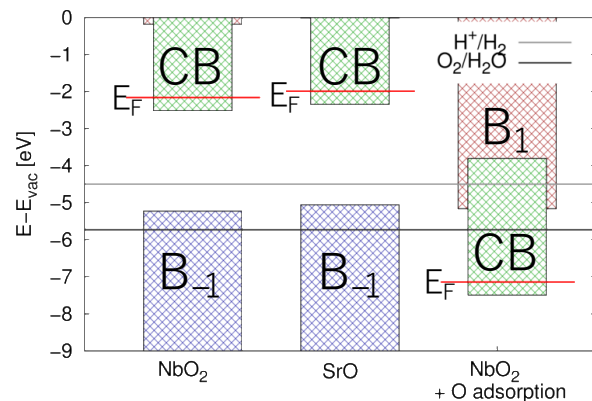


図 3 終端構造とバンド端位置

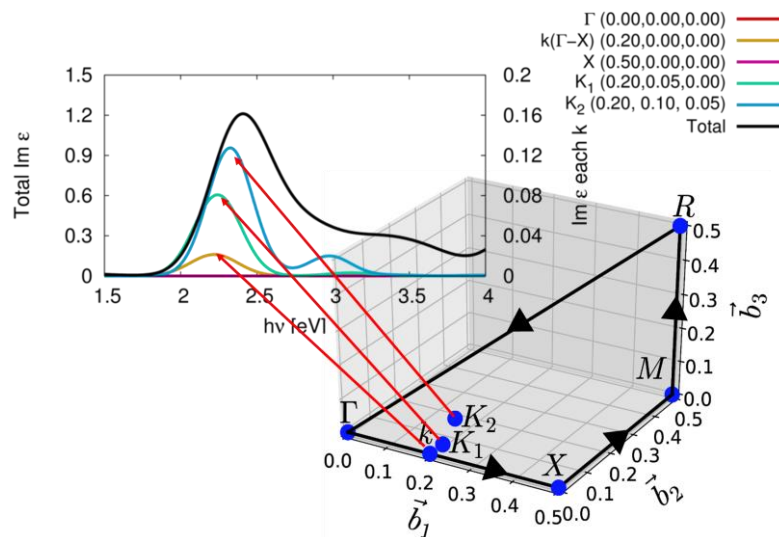


図 2 k 点毎の誘電関数の虚部

【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).
- [4] P. Efstathiou *et al.*, *Dalton Trans.* **42**, 7880 (2013).