

## 2P082 炭素ドーピングしたルチル型およびアナターゼ型酸化チタンの光学応答に関する研究

(東大工) ○神坂英幸, 足立貴久, 山下晃一

【序】酸化チタンは光触媒・光電気分解・太陽電池のための材料として、現在積極的に研究が行われている物質である。しかし純粋な酸化チタンは、 $3.2\text{eV}$ の広いバンドギャップをもつ半導体であるため、太陽光のうち近紫外領域の成分しか吸収しない。そのためもっと効率的に太陽光を利用するための改良が精力的に試みられている。その中でも、酸化チタンに少量の炭素原子をドーピングした酸化チタンは可視光応答性を持っており、実験により光触媒活性・光電気分解活性も報告され<sup>1,2</sup>、特に注目を集めている。しかしどのような構造で炭素原子が混入しているかについては、まだ明確に解っていない。XRD 実験による報告では、Ti-C 結合の存在が示されており、これに基づくと炭素原子が酸素サイトを置換していると考えられる。他の製法で作成した資料では、IR 実験により炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) に対応するピークが報告されている。また酸化チタンは、加熱処理等によって容易に酸素欠陥を生じることが知られており、炭素ドーピングした場合についても酸素欠陥の役割が議論されている。

【計算方法】そこで本研究では、炭素ドーピングしたルチル型およびアナターゼ型酸化チタンについて、その微視的な構造と光学応答の機構を、密度汎関数法による第一原理バンド計算により調べた。計算ではルチル型・アナターゼ型とも 8 倍セルを単位セルとした。その中の酸素原子もしくはチタン原子を炭素に置き換えたセルに対して構造最適化を行った。構造最適化には、密度汎関数法を局所密度近似の範囲で適用した。基底関数には平面波基底を用い、原子の内核電子を記述する代わりに、ウルトラソフト擬ポテンシャル法 (USPP 法) を用いた。構造最適化したセルについて、その光学応答を計算した。光学応答の計算には、全電子手法の一つ Projector-Augmented-Wavefunction 法 (PAW 法) を用いた。酸素欠陥の影響についても調べるため、酸素欠陥を含む単位セル、および炭素ドーピングと酸素欠陥を一つずつ含む単位セルについてもこれらの計算スキームを適用した。

【計算結果】酸素サイトに炭素原子をドーピングした単位セルでは、得られた最適構造は純粋な酸化チタンのものと良く似ていた。光学応答の計算からは、ルチル型・アナターゼ型酸化チタンの両者について、可視光応答性を持つことが確認できた (図 1)。更に電子の状態密度を調べると、どちらの場合もバンドギャップ間に 3 つの不純物準位が生じていることが解った (図 2)。これら三つの不純物順位は、およそ炭素原子の 2p 軌道の形をもっていた (図 3)。不純物準位のうち最もエネルギーが高いものは、電子の詰まっていない非占有であった。これにより、炭素ドーピングした酸化チタンでは、酸化チタンの価電子帯からこの非占有不純物準位へ電子が遷移することにより可視光応答がもたらされるものと理解される。

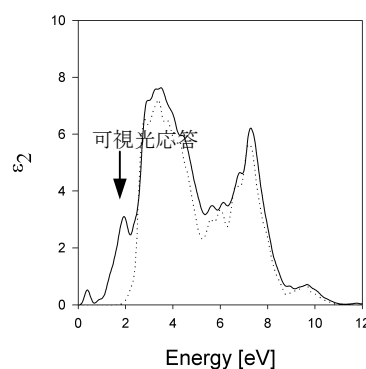


図 1 炭素ドーピング (酸素サイト) ルチルの光学応答。点線は純粋ルチルを示す。

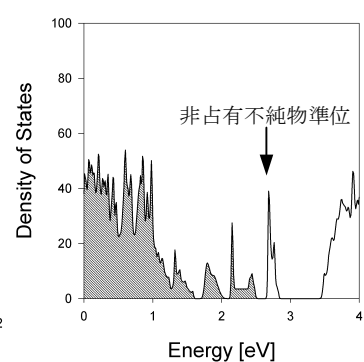


図 2 炭素ドーピング (酸素サイト) したルチルの電子状態密度。

他方チタンサイトに炭素原子をドーピングした単位セルでは、酸素原子が周辺の酸素原子3つを引きつけ、炭酸イオン状の構造を取ることが解った(図4)。IR実験で報告されている炭酸イオンに対応する振動は、この構造に起因するものと考えられる。しかしチタンサイトを置換したセルでは、バンドギャップ間に不純物準位は見られなかった。またバンドギャップ間隔にも大きな変化は無く、そのため可視光応答性も見られなかった。

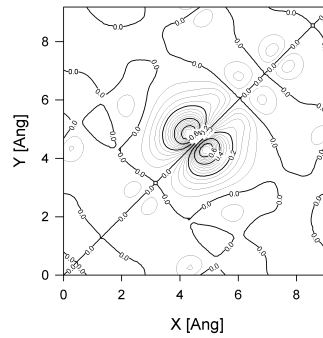


図3 非占有不純物準位の波動関数(図1に対応)。c軸に対し垂直な断面。

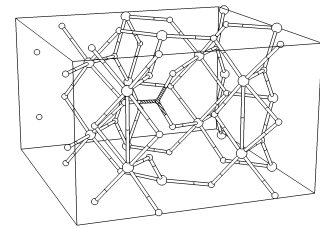


図4 炭素ドーピング(チタンサイト)したルチルの構造。中央が炭素原子で、炭酸イオン状構造をとっている。

酸素欠陥を加えた単位セルの計算では、ルチル型・アナターゼ型とも、電子が伝導帯近くに現れることが確認できた。これらの準位は、先に述べた非占有不純物準位よりも高いエネルギーをもっていた。そのため、炭素ドーピングと酸素欠陥が同時に存在すると、電子が酸素欠陥周辺から不純物準位へ移動するものと考えられる。

炭素ドーピングと酸素欠陥を伴う単位セルでは、酸素欠陥が炭素原子近くの特定の位置に生じた場合、遠方にある場合と比較して1eV近く内部エネルギーが低くなることを見出した。しかしこれら酸素欠陥を伴う構造では電子状態密度が変化しており、バンドギャップ間に非占有の不純物準位は見られなかった。

**【考察】**酸化チタンの持つ強い光触媒活性の原因として、価電子帯に生じる正孔の強い還元作用が示唆されている。したがって強い光触媒活性をもつ炭素ドーピング酸化チタンを生成するためには、単に炭素ドーピングによって可視光応答性が生じるだけではなく、可視光によって価電子帯に正孔が生じることが必要と考えられる。そのためにはバンドギャップ間に生じる非占有不純物準位が、可視光による価電子帯からの電子遷移先として不可欠である。酸素欠陥が生じると、非占有不純物準位への電子流入が起こってしまう。そのため酸素欠陥は光触媒活性を抑制する働きを持つと考えられる。

炭素ドーピングと酸素欠陥を含むセルの計算から、ドーピングした炭素と酸素欠陥が特定の近接配置を取った場合に内部エネルギーの安定化が見られた。簡単な統計力学に基づく自由エネルギー評価によって、実験での炭素ドーピング率・酸素欠陥率・温度条件下で、このような隣接したペアが熱力学的に安定であることが示される。しかしこのセルも、バンドギャップ間に非占有不純物準位を持っていない。この場合も、酸素欠陥は光触媒活性を押さえる作用をもつものと推測される。

しかしながら炭素・酸素欠陥の二体相互作用の範囲でも、熱力学的に安定な特定の構造が生成する事実は、もっと複数の炭素・酸素欠陥複合体が存在する可能性を示唆している。炭素ドーピングについて決定的な結論を出すためには、電子相関や多光子過程など、更に詳細な電子ダイナミクス研究と並び、より大きな構造サンプリングが不可避であると思われる。

#### 【参考文献】

- [1] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler Jr, *Science* **297**, 2243 (2002)
- [2] S. Sakthivel and H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4908 (2003)