

DFT 計算を用いた  $d^1$  型水分解光触媒  $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  の光吸収およびバンド構造○金子 正徳<sup>1,2</sup>, Giacomo Giorgi<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup><sup>1</sup>東大院工, <sup>2</sup>JST-CREST

kaneko@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

**【序論】** ペロブスカイト構造をとる  $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  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。 $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  の電子状態は、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),  $B_1$ (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】** 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  $8 \times 8 \times 8$  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  $20 \times 20 \times 20$  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、実験の光学ギャップを再現する様に決定し、 $U(\text{Nb}, d)=4.0$  eV とした。計算モデルとして、欠陥なしモデル( $\text{SrNbO}_3$ )・欠陥モデル( $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_{3-y}$ :  $2 \times 2 \times 2$  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・ $\text{NbO}_2$  終端・O 吸着終端)・A サイトカチオンの置換モデル( $\text{CaNbO}_3$ ,  $\text{BaNbO}_3$ )を作成した。

**【結果と考察】** 欠陥のない理想的な  $\text{SrNbO}_3$  のバルク構造では、既往の研究通り、3つのバンド  $B_{-1}$ ,  $CB$ ,  $B_1$  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。吸光係数および誘電関数の計算から  $\text{SrNbO}_3$  の 1.9 eV 付近の光学ギャップは  $CB \rightarrow B_1$  によると考えられる(図 1)。また、光学ギャップへの寄与が最も大きい k 点は  $\Gamma$  点や X 点では無く、 $\Gamma$  点付近の対称性の低い k 点であった。Sr 欠陥の量に光学ギャップがほとんど依存しないという実験結果は、O 空孔を同時に作成することで再現する。したがって、 $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  は Sr 欠陥と同時に O 空孔が形成されていると推測される。表面は(100)面の SrO 終端や  $\text{NbO}_2$  終端よりも  $\text{NbO}_2$  終端に O 原子を吸着した表面の方が安定し、 $CB \rightarrow B_1$  が  $\text{H}_2 \cdot \text{O}_2$  酸化還元準位を挟むため(図 2)、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  $B_{-1}$ ,  $CB$ ,  $B_1$  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。

**【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).

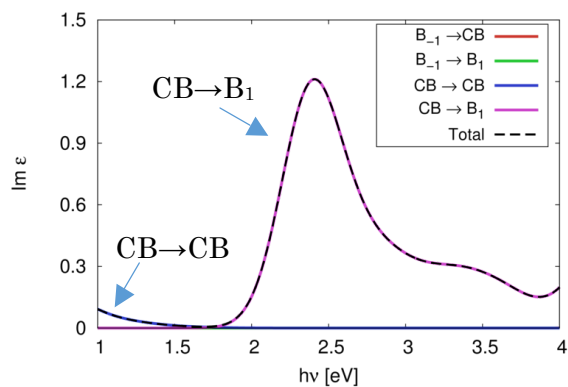
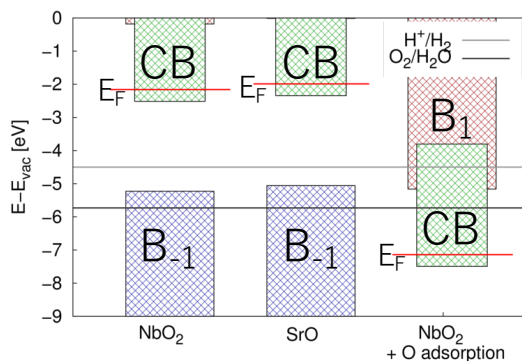
図 1  $\text{SrNbO}_3$  のバンド間毎の誘電関数虚部

図 2 終端構造とバンド端位置