

Ba₃Ta₆Si₄O₂₆に関する固体電子構造解析

我毛 智哉, 二宮 翔, 中村 裕之, 松嶋 茂憲*

First-principles energy band calculation of Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ crystal

Tomoya GAKE, Kakeru NINOMIYA, Hiroyuki NAKAMURA, and Shigenori MATSUSHIMA*

Abstract

The electronic structure of Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ was calculated using the generalized gradient approximation (GGA). The band gap of Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ was theoretically estimated to be 2.92 eV. Both of the upper valence and lower conduction bands mainly consist of Ta 5d and O 2p states, and these states are well hybridized. From the band calculation, it was found that excited electrons from the valence band to the conduction band have a high mobility toward the *c*-axis of the crystal. Furthermore, the theoretical refractive index of Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ was calculated to be 1.77 from the complex dielectric function.

Key words : Ba₃Ta₆Si₄O₂₆, Ab initio calculation, Energy band, Optical properties

1. 序論

Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ は Belkovite 型構造を持つことが知られている[1]。そのバンドギャップは、4.3 eV であることが工藤らによって報告されている[2]。このような広いバンドギャップを持つ酸化物は、価電子帯上端が酸素発生電位よりも貴な方向に位置し、伝導帯下端が水素発生電位よりも卑な方向にある。このため、水分解を対象とする光触媒の反応機構を考察するモデルとして最適である。このような立場から、NaTaO₃ に関して結晶構造、物理的性質と光触媒活性との相関性が詳細に調べられてきた[3]。云うまでもなく、光触媒活性は固体電子構造とも深い関わりを持っている。しかしながら、Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ の固体電子構造については何も明らかにされていないのが現状である。

本研究では、第一原理エネルギーバンド計算から Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ の固体電子構造の詳細を明らかにすることを目的とする。具体的には、価電子帯-伝導帯間のバンドギャップ、状態密度および光学吸収特性について知見を得る。

2. 計算方法

Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ に関する第一原理計算では、文献で報告された格子定数と原子座標を用いた[1]。エネルギーバンド計算は、最も高い精度を持つ FLAPW 法で実施した[4]。

FLAPW 法では、一電子の感じる結晶ポテンシャルを Muffin Tin(MT)球と呼ばれる原子核を中心とした球形領域と格子間領域に分割して計算を進める。基底関数には、MT 球内において原子状波動関数、格子間領域では平面波を用いた。MT 半径(R_{MT})は Ba, Ta, Si, O に関してそれぞれ 2.50, 1.98, 1.50, 1.45 a.u.とし、平面波のカットオフは $R_{MT} \times K_{max} = 7.0$ (平面波数約 7300 に相当)とした。状態密度に対する計算では、第一ブリルアン・ゾーン(Brillouin zone, BZ)内において 32 の *k* 点を選択した。SCF 計算の閾値は Energy = 0.0001 Ry, Charge = 0.001 e, Force = 1 mRy / a.u.とした。

3. 結果と議論

Figure 1 には、Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ の六方晶構造を示している。Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ は、空間群 $P\bar{6}2m$ (No. 189)に属し、格子定数 $a = 8.981$, $c = 7.84$ Å である[1]。Table 1 には、各原子の Wyckoff 位置と原子座標を示している。また Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ は、*c* 軸方向に無限に連なった TaO₆ 八面体の柱に、SiO₄ 四面体が橋を架けたようなユニークな構造を有する。Table 2 には、各々の原子の配位関係と結合距離を示している。配位関係から、TaO₆ 八面体と SiO₄ 四面体が形成する骨格構造の隙間に、Ba が入り込むことで電荷的中性が保持されていることが考えられる。

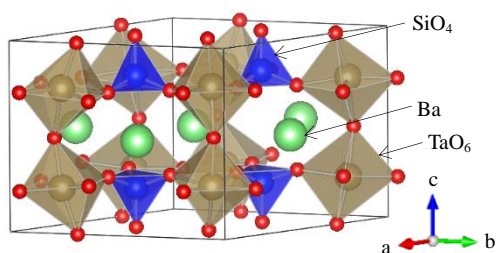
Figure 1 Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ の結晶構造

Table 1 Wyckoff 位置と原子座標

原子	サイト	原子座標 (x, y, z)		
Ba	3g	0.595	0	0.5
Ta	6i	0.242	0	0.239
Si	4h	0.333	0.667	0.207
O(1)	2c	0.333	0.667	0
O(2)	3f	0.314	0	0
O(3)	6i	0.809	0	0.242
O(4)	12l	0.5	0.174	0.279
O(5)	3g	0.208	0	0.5

Table 2 配位関係と結合距離

配位関係	結合距離 / Å
Ba-O(4) × 4	2.729
Ba-O(3) × 2	2.773
Ba-O(4) × 4	3.123
Ba-O(3) × 2	3.157
Average	2.939
Ta-O(2)	1.959
Ta-O(3) × 2	1.989
Ta-O(5)	2.042
Ta-O(4) × 2	2.075
Average	2.021
Si-O(4) × 3	1.570
Si-O(1)	1.601
Average	1.578

Figure 2 には、状態密度図を示している。バンド計算分野の慣例に従い、価電子帯の頂上をエネルギーゼロとした。第一原理計算から得られたバンドギャップは 2.92 eV であった。この値は、実験値(4.3 eV)と比較して小さい。このようなバンドギャップの過小評価は、第一原理計算が基底状態の密度汎関数法理論(DFT)に基づくためである。部分状態密度に関する計算から、価電子帯は O 2p 状態が支配的であり、Ta 5d 状態との混成が確認された。一方、伝導帯は 3.0 ~ 5.7 eV と 5.7 eV 以上の 2 つのエネルギー領域に分割できる。前者は、Ta 5d 状態を主体として O 2p 状態とよく混成している。後者は Ta 5d と Ba 4d 状

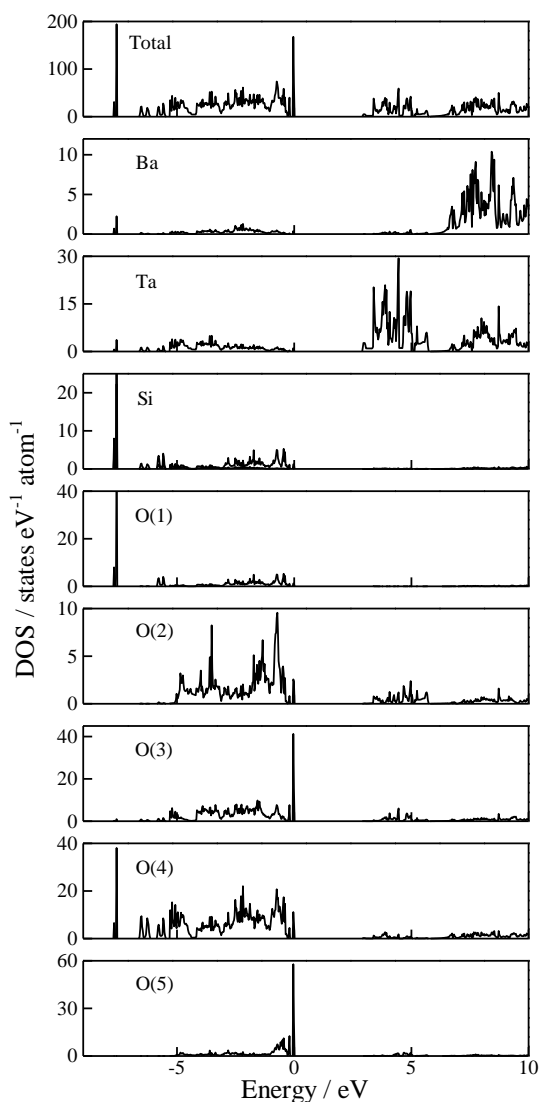


Figure 2 状態密度図

態が大きな状態を占めることがわかった。また、SiO₄ 四面体を形成する Si, O(1)及び O(4)の DOS は類似している。これは、Si-O 結合が共有結合性を有するためである。TaO₆ 八面体の Ta-O 結合についても同様である。

Figure 3 には、エネルギーバンド図を示している。エネルギー準位は、第一ブリルアン・ゾーンの対称線に沿ってプロットされた。対称点の座標は、基本逆格子ベクトルで表すと、 $\Gamma(0, 0, 0)$, $M(1/2, 0, 0)$, $K(1/3, 1/3, 0)$, $\Gamma(0, 0, 0)$, $A(0, 0, 1/2)$ である。価電子帯の上端及び伝導帯の下端どちらも非常にフラットであるが、後者の $\Gamma \rightarrow A$ 方向では、エネルギーバンドに分散が見られる。このことは、伝導帯へ励起された電子は、実空間では Ta-O-Ta 鎖が連なった c 軸方向への移動度が高いことを意味している。

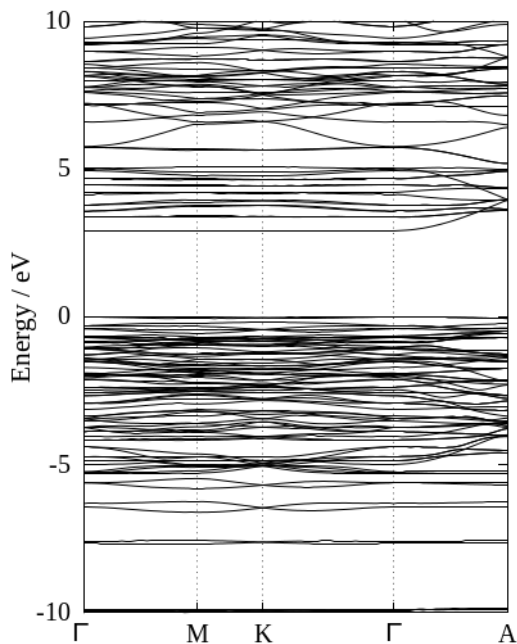


Figure 3 エネルギーバンド図

Table 3 有効質量

	VBM	CBM
m^*	5.02 m	0.46 m

$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

さらに、エネルギーバンドの曲率から、キャリアの有効質量を算出した(Table 3)。キャリアの有効質量 m^* は次式で与えられる。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_k}{dk^2}$$

ここで、 \hbar はディラック定数、 E_k はエネルギー固有値、 k は波数である。このことから、電子の有効質量は自由電子と比較して、小さいことがわかる。

Figure 4 には、複素誘電関数の実数部 $\epsilon_1(\omega)$ と虚数部 $\epsilon_2(\omega)$ を示している。光学的バンドギャップを再現するために scissor operator を用いて、伝導帯を高エネルギー側に 1.38 eV シフトした。Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ は六方晶系であるため、複素誘電関数のテンソル成分は二つの対角成分 $\epsilon_{xx}(\omega)$, ϵ_{zz} が独立である。 $\epsilon_2(\omega)$ は、非占有と占有された電子状態における運動量行列要素から、選択則に基づいて算出した。 $\epsilon_1(\omega)$ は、Kramers-Kronig 関係式を用いて $\epsilon_2(\omega)$ から算出した。 $\epsilon_1(0)$ の対角成分の平均から、理論屈折率を算出すると 1.77 であった。 $\epsilon_2(\omega)$ は、バンド間遷移に

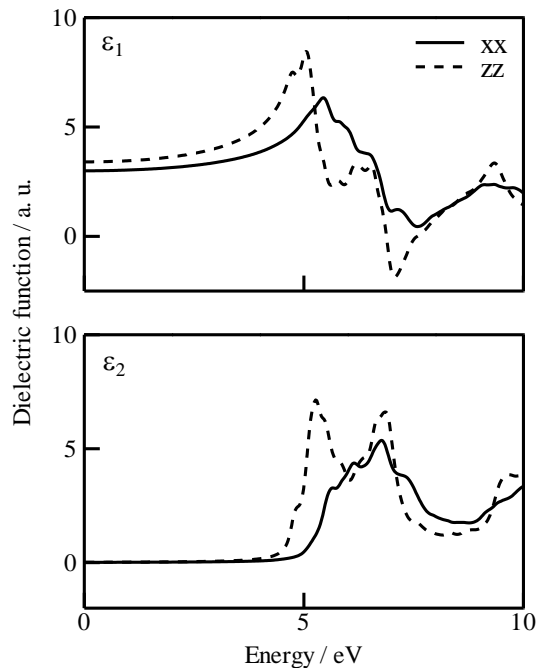


Figure 4 複素誘電関数

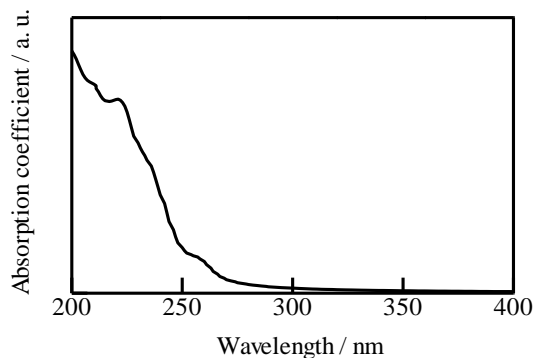


Figure 5 理論吸収スペクトル

関連している。部分状態密度と比較すると、5.0 eV 付近のピークは O 2p → Ta 5d 遷移によると考えられる。さらに、低エネルギー側で z 成分が優勢であることから、双極子モーメントが z 方向の異方性を持つことがわかった。

Figure 5 には、理論吸収スペクトルを示している。吸収係数は、対角成分の平均とした。これは、柳澤らによって報告されたスペクトルをよく再現している[5]。

5. 結論

Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ に関する固体電子構造解析から、以下の知見を得た。

- 1) Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ のバンドギャップは 2.92 eV と算出された。

- 2) 価電子帯の上部と伝導帯の下部はいずれも、Ta 5d 軌道と O 2p 軌道の混成によって形成される。
- 3) エネルギーバンドに関する計算から、電子は c 軸方向への高い移動度を持つ。
- 4) 複素誘電関数に関する計算から、光触媒活性には z 成分が大きく寄与すると考えられる。
- 5) $\text{Ba}_3\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ の理論屈折率は 1.77 と算出された。

6. 参考文献

- [1] Choynet, J. Nguyen, N. Groult, D. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 887-894 (1976).
- [2] T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, *Chem. Lett.*, **44**, 306-308 (2015).
- [3] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082 (2003).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (K. Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [5] R. Yanagisawa, V. Petrykin, M. Kakihana, *J. Jpn. Soc. Powder. Powder. Metall.*, **57**, 701-705 (2010).

(2015 年 11 月 9 日 受理)