

TaLaN₂O に関する第一原理エネルギーバンド計算

松嶋 茂憲, 山田 憲二, 中村 裕之

First-Principles Energy Band Calculation for TaLaN₂O

Shigenori MATSUSHIMA, Kenji YAMADA, and Hiroyuki NAKAMURA

Abstract

The electronic structure of TaLaN₂O was calculated by using the scalar-relativistic full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method in the framework of LDA. The total energy change was only ca. -6.3×10^{-2} mRy/atom in the GGA calculation when k points increased from 26 to 45. For 26 k-points, the self-consistency was attained in 12 iterations and the total energy converged to 1.8×10^{-3} mRy/atom. From the PDOS analysis, the valence band mainly consists of the hybridization between Ta 5d and N 2p orbitals or Ta 5d and O 2p orbitals. On the other hand, the lower conduction band mainly constructs from the admixture of Ta 5d, N 2p and O 2p orbitals. Ta 5d orbitals are divided into two regions in the range of 0.7 to 3.3 eV and above 3.3 eV as a result of the crystal field splitting in the octahedral TaX₆ (X=N, O) environment. In addition, a strongly localized peak ranging from 2.4 to 4.4 eV is belonged to La 4f orbitals.

Key words: TaLaN₂O, First-principles, Electronic structure, FLAPW, Density of states

1. 結言

最近、Asahi らはアナターゼ型構造を持つ酸化チタン単独と比較して、窒素をドーピングしたアナターゼが高い可視光吸収特性を示すことを見出した¹⁾。それ以来、可視光照射下で動作可能な光触媒を見出すために、異種金属元素や陰性元素を添加した酸化チタンに関する研究が活発化している。筆者らは、固体物質の光機能性が価電子帯から伝導帯に至る電子構造に支配されるという普遍的な事実に基づいて、固体量子論的立場から酸化チタンや種々の光触媒酸化物の電子構造をこれまで明らかにしてきた²⁻⁸⁾。酸化チタンに関しては、異種原子のドーピングや酸素空孔の発生によって酸化チタンのバンド構造を部分的に修正することが可能である。しかしながら、金属酸化物の価電子帯は酸素 2p 軌道によって強く支配されているため、ドーピング等による可視光吸収特性の大幅な改善は困難である。このため、金属酸化物の代替材料として窒化物が注目され、幾つかの窒化物に関する光触媒特性が報告されてきている⁹⁻¹²⁾。本研究では、固体量子論的立場から窒化物の理論的電子構造について知見を得ることを目的とし、TaLaN₂O¹³⁾について局所密度近似 (Local Density Approximation) に基づく第一原理エネルギーバンド計算を実施した。

2. 理論計算方法

TaLaN₂O は、格子定数 $a = 8.0922(3)$, $b = 8.0603(2)$, $c = 5.7118(2)$ Å, $\beta = 134.815(1)$ を持つ単斜晶であり、空間群は

C12/m1 に帰属される¹³⁾。Figure 1 には、TaLaN₂O 結晶の全体像を示している。第一原理エネルギーバンド計算は、scalar-relativistic な Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法で実施した¹⁴⁾。scalar-relativistic 方程式は、相対論的波動方程式(ディラック方程式)にパウリ近似を施したものである。FLAPW 法は、全電子バンド計算法の中で最も精度の高い計算法であり、一電子の感じるポテンシャルを Muffin Tin (MT) 球と呼ばれる原子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で展開した。MT 半径 (R_{MT}) は Ta, La, N 及び O に関して、各々 2.0, 2.0, 1.8, 1.8 a.u. とした。平面波のカットオフは $R_{MT}K_{max} = 7.0$ とし、この平面波数は、約 1000 に対応する。また第一

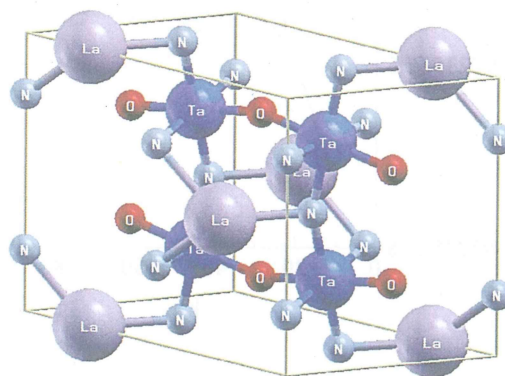


Figure 1 Crystal structure of TaLaN₂O.

ブリルアン・ゾーン (First Brillouin Zone) 内における k 点のサンプリングは 26 の既約点とした。

3. 結果及び考察

最初に、Ta 及び La に関する N 及び O の配位状態について調べた。Ta の配位数は 6 であり、4 つの N と 2 つの O が配位している。Ta-N 間の結合距離には 2.0404 と 2.0521 Å の 2 種類があり、以下では前者を Ta-N(1)結合、後者を Ta-N(2)結合と表記する。また Ta-O 間の結合距離は 2.0568 Å である。一方、La の場合では N 及び O の配位の仕方が複雑であり、最近接位置に N 原子が 1 つ、第二最近接位置に N 原子が 2 つ、第三最近接位置に O 原子が 2 つ結合している。La の周囲には、さらに 5 つの N 原子と 2 つの O 原子が近接する。これらを含めると、La には N と O が合計で 12 配位しており、La-N 及び La-O の結合距離は 2.4951~3.2544 Å にわたっている。以上の Ta と La に関する配位解析から、TaLaN₂O では Ta-N 及び Ta-O 結合が化学結合の骨格を形成しており、骨格構造の比較的大きな隙間に La が位置することで、結晶中の電荷バランスが保持されていると考えられる。

TaLaN₂O に関する電子構造計算は、第一ブリルアン・ゾーン内の k 点に関して実施した。最初に、セルフコンシステント計算における k 点数と全エネルギーとの関係を調べた。Figure 2 に示すように、 k 点数が増加するにつれて、全エネルギーは一定値に漸近することがわかる。 k 点が 9→26 に増加するとき、全エネルギー変化は 1.44×10^{-3} Ry であった。さらに 26→45→75 と k 点を増やしても、全エネルギー

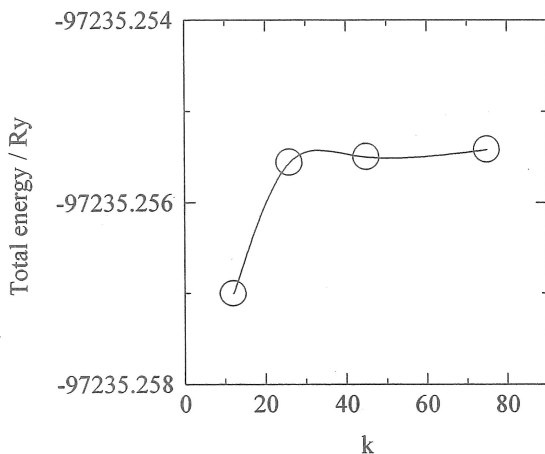


Figure 2 Relationship between the total energy of TaLaN₂O calculated from the energy band calculation and the number of k points.

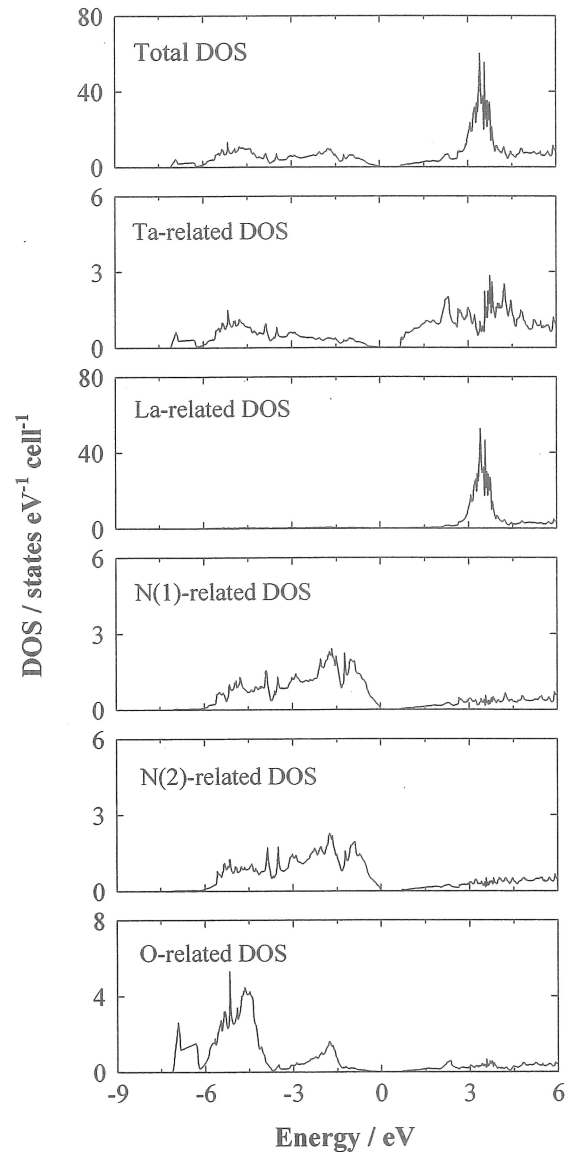


Figure 3 Total and partial densities of states regarding each of the atoms that compose TaLaN₂O.

一変化はわずかに -6.3×10^{-5} Ry であり、全エネルギーは $k=26$ においてほぼ収束していると考えられる。このため、以下の電子構造計算は 26 の k 点数を用いて実施された。なお、セルフコンシステント計算における電荷密度及び全エネルギーは、12 回の繰り返し計算で収束した。

Figure 3 には、TaLaN₂O に関する全状態密度と成分原子ごとの状態密度を示している。横軸のエネルギーは、価電子帯の頂上をゼロとして調節した。全状態密度から、価電子帯幅は約 7.2 eV であり、エネルギーギャップは約 0.7 eV と見積もられた。窒素からの紫外・可視吸収スペクトル測定

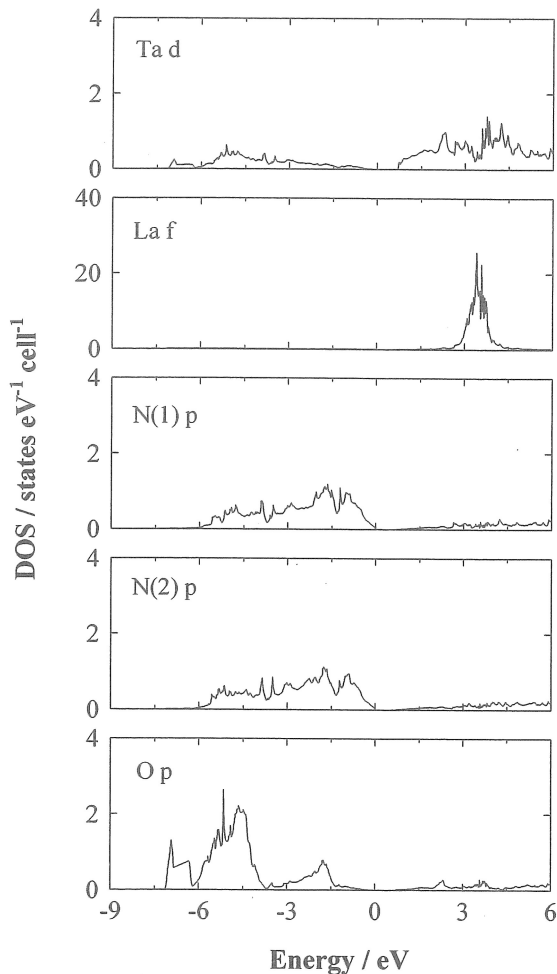


Figure 4 Densities of states for each of the atomic orbitals that dominate over an energy range of the valence band to the conduction band of TaLaN₂O.

結果によれば、TaLaN₂O 粉体の光学的バンドギャップは約 2.0 eV と見積もられる¹⁵⁾。Local Density Approximation (LDA) 法に基づく第一原理計算では、絶縁体や半導体に関してエネルギーギャップが小さく見積もられることがよく知られている。これは、結晶ポテンシャルが電子密度の関数であり、電子が自分自身との相互作用を取り除くことができないためである。しかしながら、価電子帯以下の電子準位に関しては、LDA は単結晶について得られる光電子分光測定結果を正確に再現することができる。Figure 3 についてみると、Ta 及び N(1), N(2), O の状態密度が価電子帯全体にわたって大きな値を持っている。このことは、Ta と N(1), N(2) 及び O の原子軌道が価電子帯において広く重なっていることを示しており、Ta-N 間及び Ta-O 間の強い相互作用が示唆される。N(1) と N(2) の状態は、価電子帯の低エネルギー側よりも高エネルギーに強く分布している。N(1) と

N(2) の状態密度は、大きさ、形及び幅がお互いによく一致しており、Ta-N(1) と Ta-N(2) の結合距離の差はほとんどないと考えられる。N(1) や N(2) と比較して、O に関する状態密度は価電子帯の低エネルギー側に強く分布している。価電子帯において、O の状態密度は N(1) や N(2) よりも大きな値を示しているが、これは窒素よりも酸素の電気陰性度が大きいことに起因すると思われる。なお、La の原子軌道は価電子帯においてほとんど寄与していない。伝導帯においても、Ta 及び N(1), N(2), O に関する状態密度が広がっているが、2.5~4.0 eV 付近には La に起因する非常に大きな局在化したピークが認められる。

次に、全状態密度に寄与する原子軌道を特定するために、原子軌道ごとの状態密度を比較した。Figure 4 に示すように、価電子帯の低エネルギー側では O2p 軌道が支配的であり、高エネルギー側では N2p 軌道が強く分布していることがわかる。これらの軌道は、伝導帯においても広く分布する。Ta5d 軌道も価電子帯から伝導帯まで広く分布しており、Ta5d が O2p や N2p 軌道と強く混成していることがわかる。また Ta5d 軌道は、伝導帯の 3.4 eV 付近を境に低エネルギー側と高エネルギー側に分割される。結晶場理論に基づくならば、前者は t_{2g} 状態、後者は e_g 状態に帰属することが可能である。La に関しては、La4f 軌道に由来する非常に大きな局在化したピークが 2.5~4.5 eV 付近に認められる。なお、Figure 4 に示されていない原子軌道の寄与はほとんど無視できる。

固体の光機能特性は、価電子帯上部から伝導帯下部付近の固体電子構造によって支配されており、その機能発現機構を解明するためには、固体電子構造に関する正確な理解が不可欠である。TaLaN₂O では、全状態密度からわかるように、TDOS 価電子帯上端においてエネルギー状態が強く局在化せず、滑らかに広く分布している。このことは、光吸収によって生成するホールの有効質量が小さいことを現している。このような特徴は、酸化物系光触媒では、価電子帯上端付近において O2p が強く局在化する事実とは対照的である。幅広いバンドの分散は、TaLaN₂O の伝導帯下端付近においても確認できる。価電子帯及び伝導帯におけるこのような特徴は、光吸収によって生成したキャリア（ホールや電子）の移動が容易であることを示唆しており、光触媒として注目される。

謝辞

独立行政法人・物質材料研究機構・新井正男博士には、有意なコメントを頂いた。ここに謝意を表する。

参考文献

1. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and K. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
2. M. Machida, J. Yabunaka, T. Kijima, S. Matsushima, and M. Arai, *Inter. J. Inor. Mater.*, **3**, 545 (2001).
3. S. Matsushima, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **2003**, 64.
4. M. Machida, K. Miyazaki, S. Matsushima, M. Arai, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1433 (2003).
5. S. Matsushima, K. Obata, H. Nakamura, M. Arai and K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 2417 (2003).
6. S. Matsushima, K. Obata, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *Electrochem.*, **72**, 694 (2004).
7. M. Machida, T. Mitsuyama, K. Ikeue, S. Matsushima, M. Arai, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7801 (2005).
8. S. Matsushima, K. Takehara, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 206 (2007).
9. A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 791 (2003).
10. W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, and K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1798 (2003).
11. Y. Lee, T. Watanabe, T. Takata, M. Hara, M. Yoshimura, and K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17563 (2006).
12. T. Kida, Y. Minami, G. Guan, M. Nagano, M. Akiyama, and A. Yoshida, *J. Mater. Sci.*, **41**, 3527 (2006).
13. E.U. Guenther, R. Hagenmayer; and M. Jansen, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **626**, 1519 (2000).
14. P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997). (Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz and S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.*, **59**, 399 (1990).
15. 堂面一成, 原享和, 野村淳子, 特開 2002-066333.

(2007年10月11日 受理)