

## RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に関する第一原理バンド計算

松嶋 茂憲・植田 泰平\*・猪原 由香\*・小畑 賢次

First-principles band calculation of RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystal

Shigenori MATSUSHIMA, Taihei UEDA\*, Yuka Inohara\*, and Kenji OBATA

### Abstract

The electronic structure of RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is calculated using the generalized gradient approximation (GGA), the modified Becke-Johnson exchange potential (MBJ), and the PBE0 method. The valence band and the bottom of the conduction band of RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mainly result from the interaction between Ta 5d and O 2p states. In addition, Rb 4p and La 4f states appear below the valence band and in the conduction band, respectively. The experimental band gap of RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is better reproduced by the MBJ method in comparison with the GGA and PBE0 methods.

*Key words: RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ab initio calculation, Energy band, Density of states*

### 1. 緒言

層状ペロブスカイト型構造を持つ RbLnTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm) は、Ta-O 結合の原子軌道の重なりが大きいため、酸化チタンよりも大きなバンドギャップを持つことが知られている [1]。この特徴を活かして、犠牲試薬を必要としない水の光分解触媒として注目されてきた。光触媒の物性は固体電子構造と密接に関わっているため、その明確化が第一に不可欠である。特に、価電子帯と伝導帯がどのような原子軌道の組み合わせから構成され、その間のエネルギーギャップ（いわゆるバンドギャップ）が幾らかであるのかについて情報を得ることは非常に重要である。

RbLnTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm) に関する第一原理バンド計算は、一般化密度勾配法（generalized gradient approximation, GGA）の枠内で、Machida らによって実施されている [2]。しかしながら、GGA 法では絶縁性固体のバンドギャップが低く見積もられてしまう。その原因の一つは、第一原理バンド計算で使用される Kohn-Sham 方程式の交換・相関ポテンシャルに電子の自己相互作用が含まれるためである [3, 4]。Tran と Blaha は、Becke-Johnson 交換ポテンシャルを改良し、sp 電子系絶縁体や半導体の正確なバンドギャップを見積ることに成功した（modified Becke-Johnson exchange potential, MBJ 法と呼称する） [5]。MBJ 法は、GGA 法と同程度の計算負荷であるにもかかわらず、正確なバンドギャップの見積りができることが特徴である。Adamo と Barone は、Perdew-Burke-Ernzerhof によって開発された交換

相関汎関数（PBE と称す）を拡張し、交換汎関数に一定の割合で Hartree-Fock (HF) 交換積分を混合した（PBE0 法と称す） [6, 7]。HF 法では、交換ポテンシャルにおける電子の自己相互作用が存在しないため、PBE 交換相関汎関数と HF 交換積分を混合することで、バンドギャップの改善が期待できる。但し、HF 法では 2 電子積分が存在するため、計算コストが GGA 法や MBJ 法と比較して桁違いに大きくなるため、大規模な系への適用は難しいことが知られている。

本研究では、RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を計算対象として取り上げ、GGA 法、MBJ 法および PBE0 法による第一原理バンド計算を実施し、理論的なバンドギャップや価電子帯と伝導帯の特性を明らかにすることを目的とする。さらに、MBJ 法では、スピン-軌道相互作用を考慮し、バンドギャップや価電子帯と伝導帯の構造に与える影響を調べた。

### 2. 計算方法

RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は空間群 *P4/mmm* に帰属され、各原子が占有する Wyckoff 位置は、それぞれ Rb は *1d*、La は *1c*、Ta は *2g*、O1 は *1a*、O2 は *4i*、O3 は *2g* である (ICSD-81870) [8]。この値を出発データとして、第一原理分子動力学法プログラム (CASTEP) を用いて空間群 *P4/mmm* を維持した状態で、格子定数と原子座標を最適化した [9]。CASTEP 計算では、ウルトラソフト型擬ポテンシャルとして OTFG80 を使用し、カットオフエネルギーは 630 eV とした [10]。k 点メッシュは Monkhorst-Pack 法で 7x7x2 とし、10 点の k 点をサンプリングした [11]。第一原理エネルギーバンド計算は、バンド計算法の中

\*専攻科生産デザイン工学専攻

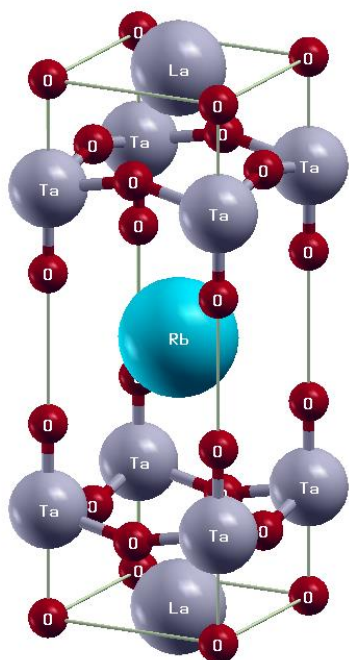


Fig. 1 RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造

で最も精度の高い Full-potential Linearized Augmented Plane Wave plus local orbital (FLAPW+*lo*) 法により実施した [12]。FLAPW 法では、一電子結晶ポテンシャルを Muffin Tin (MT) 球を中心とした球形領域と格子間領域に分割して計算を実施する。MT 球内の基底関数には原子状波動関数、格子間領域では平面波を用いた。MT 半径 ( $R_{MT}$ ) は Rb, La, Ta, O1~O3 に関して、それぞれ 2.50, 2.50, 1.82, 1.57 a.u. とした。平面波のカットオフは  $R_{MT} * K_{max} = 7.0$  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) 内で 56 の k 点を選択した。

### 3. 結果及び考察

実験で得られた RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の格子定数は、 $a = 3.882$ ,  $c = 11.1053$  Å である。構造最適化によって、 $a = 3.901$ ,  $c = 11.2759$  Å とわずかに増加した。実験値と理論値の差は 1.6% 未満で、両者の一致は非常によいことがわかった。

Fig. 2 には、GGA 計算から得られた RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の全状態密度 (total density of states, TDOS) と原子ごとの状態密度 (partial density of states, PDOS) を示している。-8.92 ~ -8.48 eV のエネルギー領域は Rb 4p 状態、-5.52 ~ 0 eV は Ta 5d 状態と O 2p 状態間の結合的相互作用に伴う価電子帯に主に帰属される。2.43 eV 以上は伝導帯に帰属され

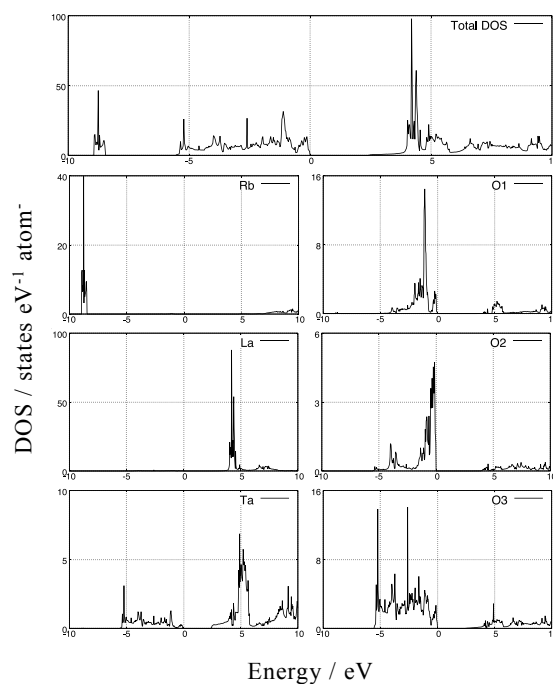


Fig. 2 GGA 計算からの RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の状態密度

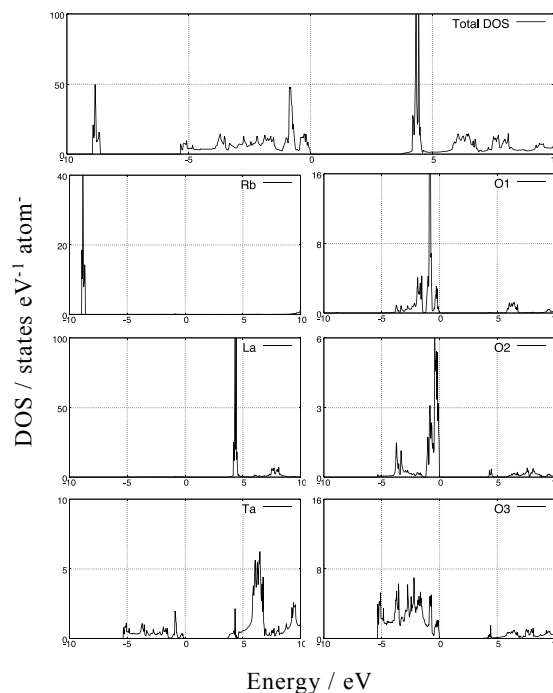


Fig. 3 MBJ 計算からの RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の状態密度

るが、伝導帯底付近はTa 5d状態とO 2p状態間の反結合的相互作用で形成されている。4.20 eV付近に最大値を持つLa 4f状態が観察される。バンドギャップは2.43 eVと見積もられるが、この値は実験値よりも小さい。これは、前述したようにGGA法では電子の自己相互作用を回避できないことに由来する。

Fig. 3には、MBJ法から得られたRbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のTDOSと原子ごとのPDOSを示している。GGA計算と比較して、価電子帯幅が0.18 eV狭くなっているものの、状態密度の形状には目立った変化は見られなかった。しかしながら、MBJ計算から得られるバンドギャップは3.73 eVであり、実験値3.9 eVとほぼ一致することがわかった [1]。このようなバンドギャップの理論値の改善は、光学物性の予測において重要である。

また、エネルギーギャップの大きさは、スピン-軌道相互作用を加味することによって変化する可能性がある。Fig. 4には、二次摂動法によりスピン-軌道相互作用を取り入れたMBJ計算で得られた状態密度図を示している。スピン-軌道相互作用の付加することによって、Rb 4p状態およびLa 4f状態を示す状態密度ピークがより複雑に分裂していることがわかる。バンドギャップは、スピン-軌道相互作用の考慮することで0.2 eV減少するのみであった。

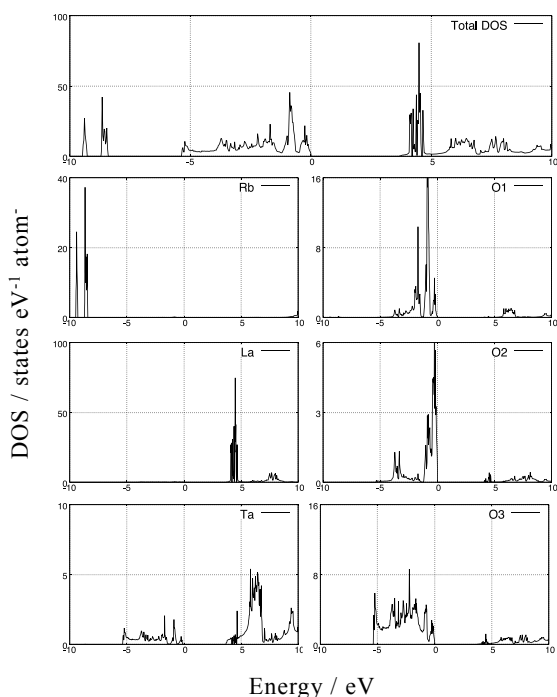


Fig. 4 スピン-軌道相互作用を考慮したMBJ計算から得られたRbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の状態密度

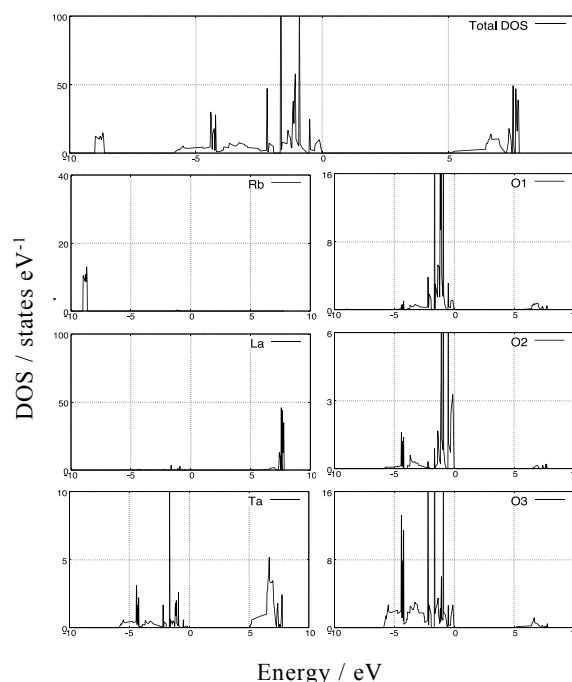


Fig. 5 PBE0計算からのRbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の状態密度

Fig. 5には、PBE0法から得られたRbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のTDOSと原子ごとのPDOSを示している。GGA法と比較して、価電子帯の形状は類似しているものの、その幅が0.36 eV増加した。また、バンドギャップは5.11 eVとなり、実験値を上回ることがわかった。これは、HF法には相関効果が含まれていないためと考えられる。

#### 4. 結言

本研究では、構造最適化されたRbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶に関する第一原理バンド計算を実施し、以下の知見を得た。

- 1) RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の格子定数および原子座標は、構造最適化前後においてよく一致した。
- 2) RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の価電子帯および伝導帯の底は、Ta 5d状態とO 2p状態間の相互作用で構成され、伝導帯にはLa 4f状態が強く局在化した。
- 3) GGA法、MBJ法、PBE0法の中で、RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の実験的な光学バンドギャップはMBJ法によって最もよく再現された。

#### [References]

- [1] M. Machida, J. Yabunaka, and T. Kijima, *Chem. Mater.*, **12**, 812 (2000).

- [2] M. Machida, K. Miyazaki, S. Matsushima, and M. Arai, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1433 (2003).
- [3] 常田 貴夫, “密度汎関数法の基礎”, 講談社, 2012.
- [4] 押山 淳, 天能精一郎, 杉野 修, 大野かおる, 高田康民, 岩波講座 “計算科学”, 岩波書店, 2012.
- [5] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401 (2009).
- [6] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6158 (1999).
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996), *ibid*, **78**, 1396 (1997).
- [8] K. Toda and M. Sato, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1067 (1996).
- [9] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, and R.H. Nobes, *Int. J. Quantum Chem.* **77** (2000) 895-910.
- [10] K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **39** (2014) 1-24.
- [11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188-5192.
- [12] 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.

(2018 年 11 月 5 日 受理)