

Ni をドーピングした NaNbO_3 の結晶構造とエネルギーギャップ

Crystal structure analysis and energy gap of Ni doped NaNbO_3

加藤 直樹, 大井 洋, 下野 義人, 廣田 有貴, 籠宮 功, 柿本 健一
名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

N. Kato, H. Ohi, Y. Shimono, Y. Hirota, I. Kagomiya, K. Kakimoto
Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

1 はじめに

我々は、これまで強誘電体としてニオブ系ペロブスカイト酸化物に着目し、その誘電特性、圧電特性に関する多くの研究を行ってきた。一方、反強誘電物質の NaNbO_3 は光触媒としても活性が示されていることが知られており、特にその還元力の利用が期待されている。しかし、他のペロブスカイトと同様に約 3.4 eV の大きいエネルギーギャップを持ち、可視光下での利用が難しい。また、水の還元を行うには還元力も不十分であり、伝導帯下端の上昇による還元力の増加が求められている。そこで本研究では、置換固溶の容易なペロブスカイトである NaNbO_3 において、バンド構造制御によるエネルギーギャップの減少と還元力の増加の可能性を見出すことを目的とした。そのために、ペロブスカイト A, B 両サイトに Ni を固溶させることで、結晶構造の変化よりバンド構造を制御し、バンドエネルギーギャップを 3.2 eV 以下に下げることが検討された。

2 実験方法

Ni を A, B 各サイトに固溶させた NaNbO_3 セラミックスとして、 $(\text{Ni}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ ($x=0, 0.005, 0.010, 0.037$) および $\text{Na}(\text{Ni}_y\text{Nb}_{1-y})\text{O}_3$ ($y=0, 0.005, 0.010, 0.037$) 組成の焼結体試料を通常の固相反応法により作製した。カ焼、本焼成条件は、それぞれ 950 °C, 2 h, 1150 °C, 5 h である。得られた焼結体試料を粉碎、細粒とし、PF4B-2 ビームラインの多連装粉末回折装置にて、平行ビーム法によって回折実験を行った。得られた回折パターンの構造最適化には多目的パターンフィッティングシステム RIETAN-FP^[1]を用いて、リートベルト解析を行った。ここで、初期構造として、 NaNbO_3 の属する斜方晶 $Pbcm$ を仮定した。一方で、紫外・可視分光光度計(UV-Vis)に鏡面反射測定装置を取り付け、作製した焼結体の拡散反射スペクトルを測定し、エネルギーギャップについて調べた。

3 結果および考察

作製した A サイト置換型 $(\text{Ni}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ ($x=0.005, 0.010$) および B サイト置換型 $\text{Na}(\text{Ni}_y\text{Nb}_{1-y})\text{O}_3$ ($y=0.005, 0.010$) において、リートベルト解析により構造精密化を行った。いずれの場合も、斜方晶 $Pbcm$ にて精

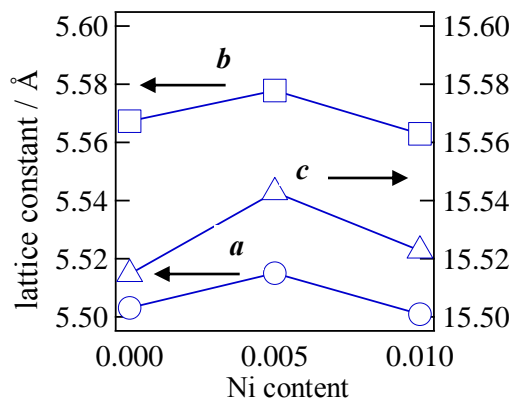


図1 A サイト置換型における格子定数変化

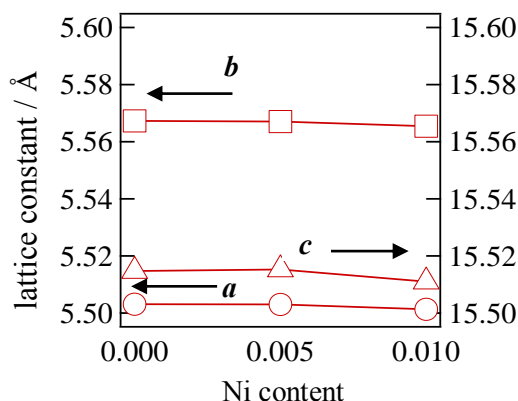


図2 B サイト置換型における格子定数変化

密化された。ただし、 $x = 0.010$ の場合には、2 次相 NiNb_2O_6 の存在が確認された。

図 1, 2 に、以上より精密化された格子定数と、Ni のドーピング量 x および y との関係を示す。 $x=0.005$ において格子体積が増加したことが分かる。 $x=0.010$ の格子定数は $x, y=0$ (pure) と比較して、 a 軸および b 軸では減少、 c 軸では増加した。B サイト置換型では、ドーピング量増加とともに格子定数がわずかに減少した。

構成カチオンのイオン半径は、 $\text{Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$, $\text{Nb}^{5+} = 0.64 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$ である。したがって、 Ni^{2+} は B サイトへの置換が容易であり、A サイトへの置換は比較的難しいことが分かる。また格子定数は、 Ni^{2+} の A サイトへの置換で減少し、B サイトへの置換で増加することが推測できる。実際には

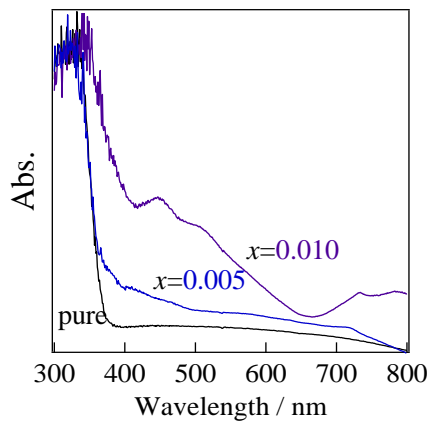


図3 Aサイト置換型の拡散反射スペクトル

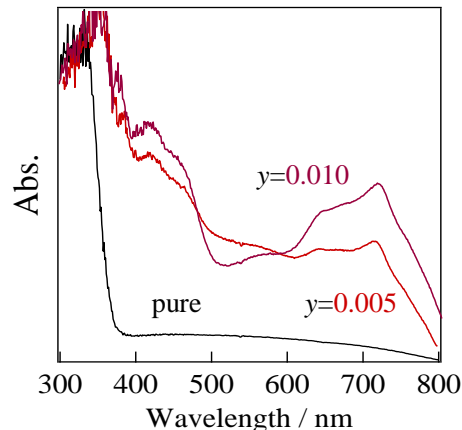


図4 Bサイト置換型の拡散反射スペクトル

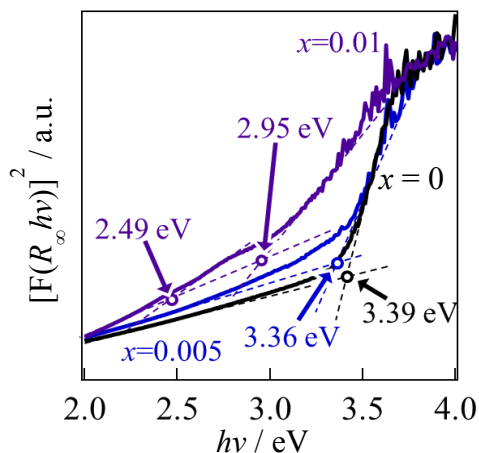


図5 Aサイト置換型における
K-M変換後の拡散反射スペクトル

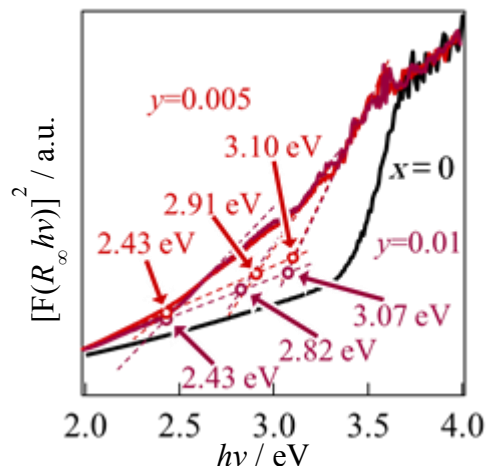


図6 Bサイト置換型における
K-M変換後の拡散反射スペクトル

$x=0.005$ において格子定数が増加していることから、NiがAサイトへ置換されず、Bサイトおよび格子間に置換されることによって、 $\text{NaNbO}_3\text{-NiNb}_2\text{O}_6$ 固溶体を形成したことを示唆する。さらに、 $x=0.010$ において NiNb_2O_6 の二次相が生成していることから、 $x=0.005\text{-}0.010$ の範囲に固溶限界が存在すると考えている。

Bサイト置換型では、+5価から+2価への置換により多くの酸素欠陥が生成される。この酸素欠陥により格子定数が減少したと考えている。

Aサイト置換型およびBサイト置換型の各試料における紫外可視分光分析(UV-Vis)により得た拡散反射スペクトルを図3および図4に示す。

$x=0$ では、380 nm 付近からスペクトルが急激に立ち上がることが確認された。 $x=0.005$ では、pureと比較して400-500 nmのスペクトルの増加が確認された。

$x=0.010$ では、全体的に吸収が増加しており、特に400-600 nm及び700-800 nmにおいて大きく増加した。そのため、試料が置換前では白色であったのが肌色となった。 $y=0.005$ の試料は薄い緑であり、400-500 nmおよび700-800 nmにおける吸収領域と、500-700 nmにおける平坦な領域が確認された。

$y=0.010$ の試料は濃い緑色をしており、400-500 nmおよび600-800 nmに強い吸収が観測された。

Aサイト置換型およびBサイト置換型における、K-M変換後の拡散反射スペクトルを図5及び図6に示す。またこれより見積もったエネルギーギャップを図7にまとめて示す。pureおよび $x=0.005$ の価電子帯から伝導帯へのエネルギーギャップはそれぞれ3.39 eVおよび3.36 eVであることを確認した。一方、 $x=0.010$ 、 $y=0.005$ および $y=0.010$ においては複数のエネルギーギャップが確認された。 $x=0.010$ では2.95 eVと2.49 eVであり、 $y=0.005$ では3.10 eV、2.91 eV および2.43 eV、 $y=0.010$ では3.07 eV、2.82 eV および2.43 eVであった。

Aサイト置換型では、上述のリートベルト解析の結果から、 $\text{NaNbO}_3\text{-NiNb}_2\text{O}_6$ 固溶体および二次相 NiNb_2O_6 の存在が示唆されている。この NiNb_2O_6 の生成のために、 NaNbO_3 のバンド構造が NiNb_2O_6 側へシフトし、エネルギーギャップが減少した。また、 NiNb_2O_6 はNi由来の準位を有しており、2つのエネルギーギャップがある。つまり、 $x=0.010$ において、二次相である NiNb_2O_6 によるNi由来の準位が形成さ

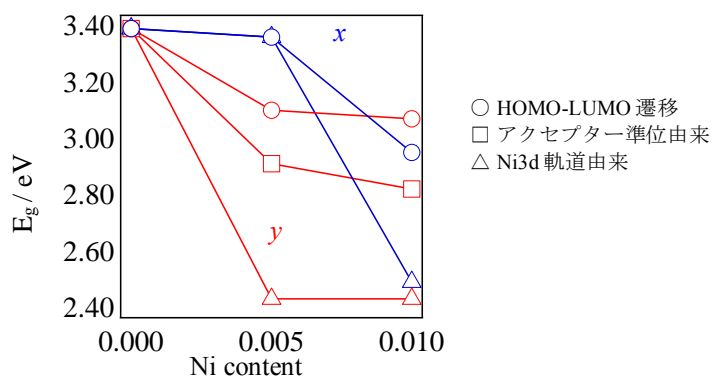


図7 各エネルギーギャップ

れ、2.4-2.5 eV 付近に新たにギャップが生じ、2つのエネルギーギャップが得られたと考えている。

一方、B サイト置換型においては、リートベルトによる構造解析の結果から、酸素欠陥の生成された可能性が示唆される。価電子帯から伝導帯へのエネルギーギャップは、B サイトに置換されることで、3.39 eV($x=0$)から 3.10 eV($y=0.005$)、3.07 eV($y=0.010$)と減少している。このことから、電子が酸素欠陥によってトラップされる準位が形成されたと考えることができる。さらに酸素欠陥に加え、式(1)に示したように、5 価の Nb が 2 価の Ni に置換したことによるアクセプター準位、Ni 由来の準位もエネルギーギャップが現れたと考えている。今後は以上の結果を踏まえ、これらエネルギーギャップと酸化力、還元力との関係を検討する。

4 まとめ

Ni をドーピングした NaNbO_3 の放射光粉末 X 線回折を行い結晶構造の変化を調べ、エネルギーバンドギャップとの関係を検討した。A サイト置換型では、Ni をドーピングしていくと NaNbO_3 - NiNb_2O_6 固溶体に加

NiNb_2O_6 が生成した。この NiNb_2O_6 の生成のために、 NaNbO_3 のバンド構造が NiNb_2O_6 側へシフトし、エネルギーギャップが減少した。B サイト置換型では、Nb サイトへの Ni の置換に伴う酸素欠陥の存在によりエネルギーギャップは減少したと考えている。

謝辞

本研究は、PF スタッフ及びビームライン 4B-2 装置管理者の方々の多大なご協力のもと得られた成果です。ここに深く感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15–20 (2007).

成果

- 1 N. Kato et al., Photocatalytic Property of Ferroelectric (Na,K)NbO₃, *Electric Materials and Applications 2014*, Florida, USA, (2013.1.22-24).

kagomiya@nitech.ac.jp