

# 第一原理エネルギーバンド計算によるSr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の光学的性質の検討

小袋 由貴\*・松嶋 茂憲・中村裕之・新井 正男\*\*・小林 健吉郎\*\*\*

First-principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photocatalyst

Yuki OBUKURO\*, Shigenori MATSUSHIMA, Hiroyuki NAKAMURA,

Masao ARAI\*\*, and Kenkichi KOBAYASHI\*\*\*

## Abstract

The electronic structure of Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is calculated by the generalized gradient approximation (GGA). Both of the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) are located at  $\Gamma$ -point. This means that Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is a direct band-gap material. The wide energy-band dispersions near the VBM and CBM predict that holes and electrons generated by band gap excitation have a high mobility. The CB is composed of Bi 6p, O 2p, and Sr 4d energy states. On the other hand, the VB can be divided into two energy regions ranging from -9.46 to -7.95 eV and -4.13 to 0 eV. The former mainly consists of Bi 6s states hybridizing with O 2s states, and the latter is mainly constructed from O 2p states strongly interacting with Bi 6s and Bi 6p states. The optical properties of Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are calculated from spectral dependence of the complex dielectric function,  $\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ .

*Key words:* Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Photocatalyst, First-principles energy band calculation, Density of state, Optical property

## 1. 緒言

現在、アナターゼ型構造を持つ酸化チタン TiO<sub>2</sub>が光触媒材料として多用されている。しかしながら、その価電子帯-伝導帯間のバンドギャップは大きく、紫外線を照射しなければ光触媒活性が発現しない<sup>1)</sup>。これまで、アナターゼの可視光吸収（バンドギャップの狭窄化）を実現するために、アナターゼに対する不純物原子のドーピングが種々試みられてきた<sup>2,3)</sup>。少量のドーピングでは、アナターゼのバンドギャップ中に不純物準位が局在化し、光生成したホールと電子の再結合中心として作用する。一方、多量のドーピングでは不純物バンドが形成されたり、アナターゼそのものが変質したりする。

最近、アナターゼよりも狭いバンドギャップを持つ光触媒材料として、CaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やBi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>、BiTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) などピスマスを含む酸化物半導体が注目されている<sup>4-6)</sup>。一般に、TiO<sub>2</sub>やSnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>のような金属酸化物では、価電子帯がO 2p軌道によって支配されているため、価電子帯が局在化する傾向にある<sup>7-9)</sup>。一方、Bi系酸化物では、価電子帯や伝導帯の底付近のエネルギー準位に対して、O 2p軌道だけでなくBi 6sやBi 6p

軌道が関与している。このことは、Bi系酸化物がTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>やWO<sub>3</sub>のような金属酸化物よりも、価電子帯や伝導帯底付近において大きなバンド分散を持っていることを示唆する<sup>10)</sup>。即ち、Bi系酸化物では、光吸収により生成したキャリア（ホールと電子）の有効質量が小さく、表面の反応サイトへ容易に移動することが期待される。

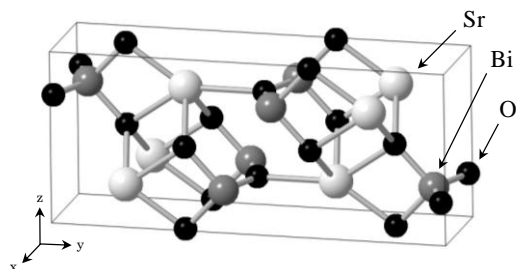
本研究では、Bi系複合酸化物半導体の中でも光触媒として有望なSr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に注目し、固体量子論に基づく第一原理エネルギーバンド計算法を用いて、Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の固体電子構造及び光学的性質を明確にすることを目的とする。価電子帯から伝導帯にわたる固体電子構造は、光触媒の特性発現機構を解明するために最も不可欠な知見である。

## 2. 計算方法

Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は空間群Cmcm (No.63)に帰属される斜方晶であり、格子定数はa=0.38268 nm, b=1.43142 nm, c=0.61724 nmであると報告されている<sup>11)</sup>。Fig. 1にはSr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶構造を示している。SrとBiはWyckoff位置の4cサイト、Oは4cと8dサイトに位置する。Wyckoff 4cサイトにあるO原子はサイト占有率が0.5であるため、そのままでは周期的境界条件に基づくエネルギーバンド計算を実施することができない。よっ

\*物質化学工学専攻 2年

\*\*物質材料機構, \*\*\*静岡大学大学院

Fig. 1  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の構造

て本計算では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の単位胞を  $a$  軸方向に 2 倍伸長したスーパーセルを構築し計算に用いた。このとき、Sr と Bi はそれぞれ 2 種類の Wyckoff サイト (Sr(1) と Sr(2) 及び Bi(1) と Bi(2))、O は 3 種類の Wyckoff サイト (O(1)、O(2) 及び O(3)) を占有する。 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に関する第一原理エネルギーバンド計算は、バンド計算法の中で最も精度の高い Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法により実施した<sup>12)</sup>。交換相関相互作用は、一般化密度勾配法 (Generalized Gradient Approximation, GGA) の枠内で取り扱った<sup>13)</sup>。FLAPW 法では、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( $R_{\text{MT}}$ )は Sr, Bi, O に関してそれぞれ 2.31, 1.91, 1.91 a.u. とし、平面波のカットオフは  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 7.0$  (平面波数 4145 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 60 の  $k$  点を選択した。 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の光学的性質は、複素誘電関数  $\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  を用いて計算した<sup>14)</sup>。複素誘電関数の計算は、まず誘電関数の虚部  $\epsilon_2(\omega)$  を非占有と占有された電子状態間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後、クラマース・クロニヒ (Kramers-Kronig) の関係式を用いて  $\epsilon_2(\omega)$  から実部  $\epsilon_1(\omega)$  を算出した。

### 3. 結果及び考察

Fig. 2 には、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  に関して得られたエネルギーバンド図を示している。半導体分野の慣例に従い、価電子帯頂上をエネルギーゼロとした。バンド図から、価電子帯頂上及び伝導帯の底はともに  $\Gamma$  点にあり、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  が直接遷移型の物質であることがわかる。直接遷移型では、価電子帯から伝導帯へ電子が光学遷移するとき波数ベクトルが変化しないので、間接遷移型の物質と比較して、効率的な光吸収が可能である。 $\Gamma$  点

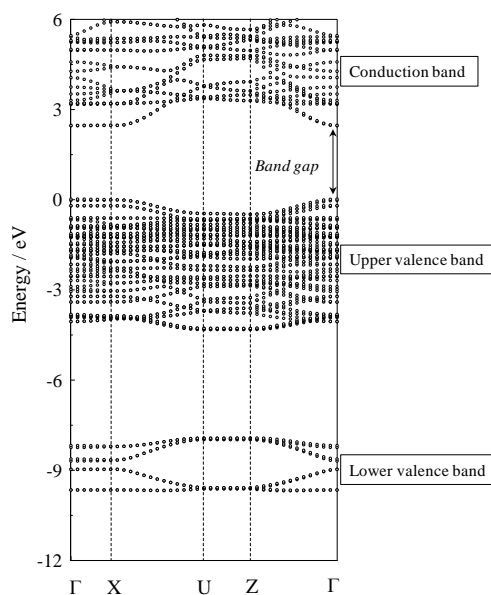
Fig. 2  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  のエネルギーバンド

Table 1 結合距離

Distance (nm)	
Sr(1) - O(1)	0.27268
Sr(1) - O(2)	0.26119
	0.26436
Sr(1) - O(3)	0.25172
Sr(2) - O(2)	0.24592
Sr(2) - O(3)	0.25539
	0.25706
Bi(1) - O(1)	0.20950
Bi(1) - O(2)	0.20301
Bi(2) - O(1)	0.21329
Bi(2) - O(3)	0.20288

におけるエネルギーギャップは 2.4 eV と見積もられるが、この値は実験値 (約 3.1 eV) よりも小さい<sup>15)</sup>。このようなバンドギャップの過小評価は、半導体や絶縁体に関して一般的によく知られた現象であり、第一原理エネルギーバンド計算法の基礎理論である密度汎関数理論が、基底状態の電子配置を対象とするためである<sup>16, 17)</sup>。Fig. 2 において特に注目されることは、価電子帯頂上及び伝導帯の底付近において、エネルギーバンドが比較的大きな分散を持つことである。このことは、光生成したホールと電子が価電子帯頂上付近や伝導帯底付近において、小さな有効質量を持つことを意味する。エネルギーバンドの湾曲 (曲率) は、次式(1)のようにキャリアの有効質量  $m^*$  と関連付けられる。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial^2 \mathbf{k}} \dots (1)$$

実際に、 $\Gamma \rightarrow Z$  方向におけるホール及び電子の有効質量は、価電子帯頂上と伝導帯底においてそれぞれ 0.58m

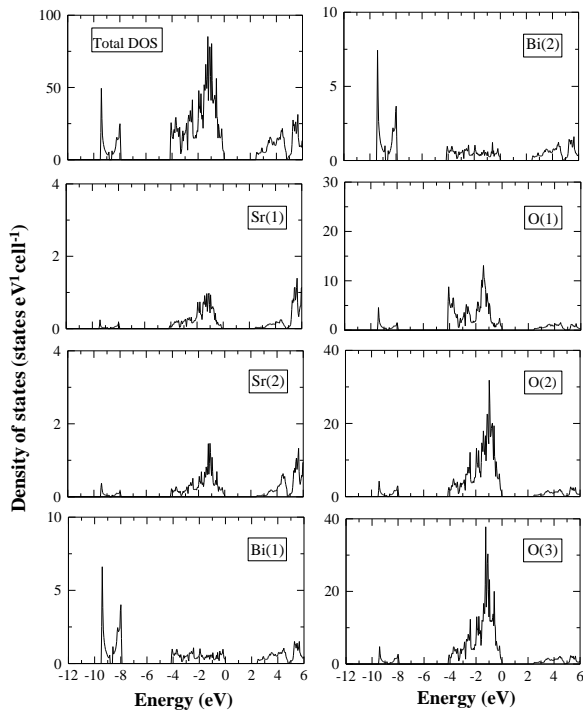


Fig. 3  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の全状態密度及び各原子の状態密度

及び  $0.22m$  と算出された ( $m$ :自由電子の質量)。

次に、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の化学結合状態について知見を得るために、状態密度計算を実施した。Fig. 3 には  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の全状態密度図及び各原子ごとの状態密度図を示している。Table 1 からわかるように、Bi(1)と Bi(2)は O 原子との結合環境が似ているため、それぞれの状態密度曲線の形はお互いによく類似している。一方、Sr(1)と Sr(2)の配位数はそれぞれ 7 と 6 であり、O(1)は Sr(1)に対して最近接位置にあるが、Sr(2)には配位していない。このような配位環境の違いのため、Sr(1)と Sr(2)の状態密度曲線の形状が異なっている。また、同様の理由により、O(1)の状態密度曲線は O(2)や O(3)の場合とは異なる形状である。

$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の化学結合についてより詳細な情報を得るために、原子ごとの状態密度を調べた (Fig. 4)。状態密度間のエネルギー位置の重なりから、2.4 eV 以上が存在する  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の伝導帯 (Conduction Band, CB) は、Bi 6p, Sr 4d 及び O 2p 軌道から主に成り立っていることがわかる。一方、価電子帯 (Valence Band, VB) は、 $-9.5 \sim -7.9$  eV と  $-4.1 \sim 0$  eV の 2 つの領域に分けることができる。前者のエネルギー領域では Bi 6s 軌道が支配的であり、O 2s, 2p 軌道との間に軌道の重なりが認められる。これに対して、後者では O 2p 軌道が主成分であり、O 2p 軌道と Bi 6s, 6p 軌道との間に強い混成が確認される。Fig. 4 において興味深いことは、価電子帯頂上付

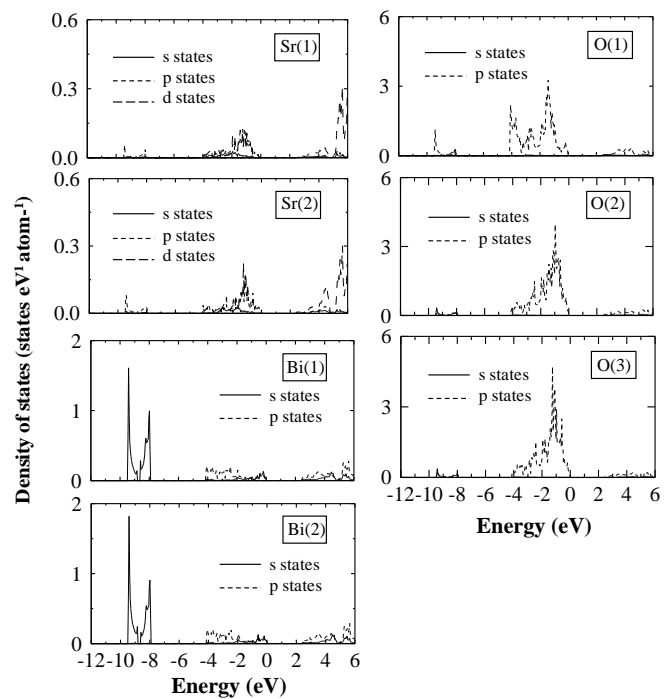


Fig. 4  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の各原子軌道ごとの状態密度

近に Bi 6s 軌道が局在化していることであり、古典的には Bi の不活性電子対効果として知られている<sup>18)</sup>。

Fig. 5 には、誘電関数の実数部  $\epsilon_1(\omega)$  と虚数部  $\epsilon_2(\omega)$  を示している。なお、バンド計算から求められた伝導帯は、実験的なエネルギーギャップ値を再現するために、scissor operator を用いて高エネルギー側へ 0.69 eV シフトされている<sup>19)</sup>。 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  結晶は斜方晶であるため、 $\epsilon_1(\omega)$  と  $\epsilon_2(\omega)$  のテンソル成分は 3 つの対角成分  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$  がゼロとはならない。実数部  $\epsilon_1(\omega)$  から屈折率を求めると約 1.96 という値が得られた。一方、虚数部  $\epsilon_2(\omega)$  は、価電子帯—伝導帯間の電子遷移と密接に関連する。状態密度との比較から、 $\epsilon_2(\omega)$  において観察される各ピークは、主に O 2p VB—Bi 6p CB または Bi 6s VB—Bi 6p CB の遷移によると考えられる。

$\epsilon_2(\omega)$  において特に注目されることは、4.0 eV 以下のエネルギー領域で  $zz$  成分にのみ強い吸収ピークが見られることである。これは、価電子帯—伝導帯間で双極子モーメントが  $z$  方向の異方性をもつことを示している。より詳細な情報を得るために、Bi(1)と Bi(2)原子について 6px, 6py, 6pz 軌道の状態密度を求めた。Fig. 6 に示すように、伝導帯底付近では、pz 成分が px, py 成分よりも大きな状態密度を示していることが分かる。即ち、Bi 6p 軌道は  $z$  方向に関して高い異方性を持つことが明らかである。一方、価電子帯の頂上付近は、Bi の不活性電子対効果により Bi 6s 軌道が局在化している。

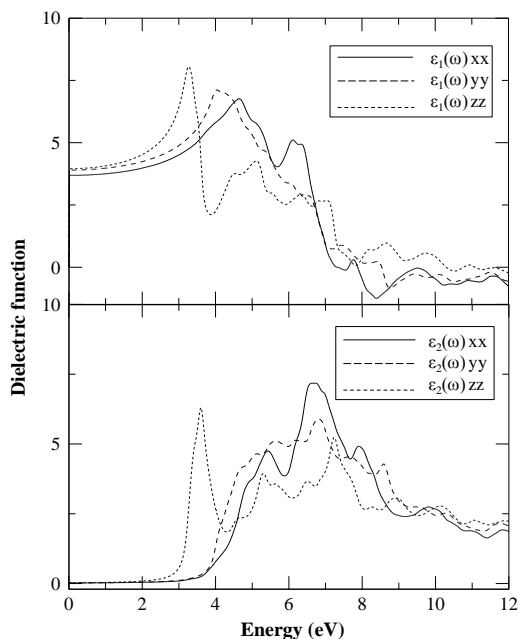


Fig. 5  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の誘電関数(実部  $\epsilon_1(\omega)$  と虚部  $\epsilon_2(\omega)$ )

したがって、 $\epsilon_2(\omega)$  の 4.0 eV 以下のエネルギー領域のピークは、価電子帯頂上の Bi 6s 軌道から伝導帯底の Bi 6pz 軌道への電子遷移によるものと帰属することが可能である。

#### 4. 結言

本研究では、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  結晶に関して第一原理エネルギーバンド計算を実施し、以下の知見を得た。

- 1) エネルギーバンド図から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の光学遷移は直接遷移型であることがわかった。また、価電子帯頂上及び伝導帯底付近ではエネルギーバンドの分散が大きいため、光生成したホールや電子の有効質量が小さい。
- 2) 状態密度計算から、 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  の価電子帯は主に O 2p 軌道と Bi 6p 軌道間の相互作用に支配されており、伝導帯は Bi 6s, 6p 軌道と O 2p 軌道の混成状態から成り立っている。
- 3) 複素誘電関数  $\epsilon_2(\omega)$  から、4.0 eV 以下のエネルギー領域のピークは、価電子帯頂上の Bi 6s 軌道から伝導帯底の Bi 6pz 軌道への電子遷移に帰属される。

#### 参考文献

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- [2] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and T. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- [3] S. Matsushima, K. Takehara, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai, and K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 206 (2007).

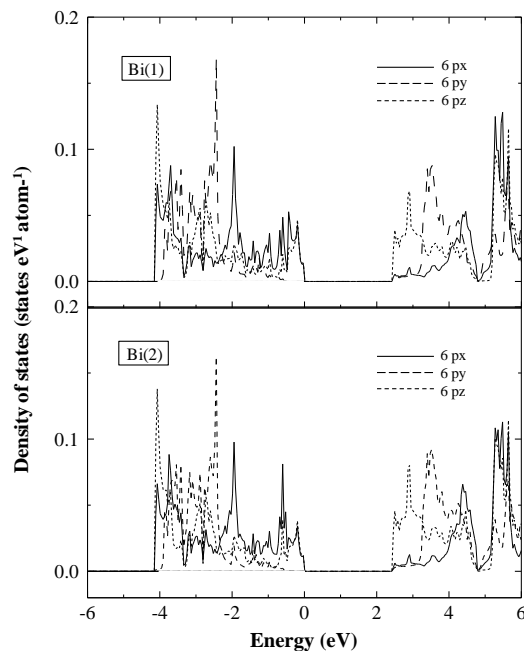


Fig. 6 Bi 原子の 6p 軌道に関する状態密度

- [4] J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, *Angew. Chem.*, **116**, 4563 (2004).
- [5] A. Kudo and S. Hijii, *Chem. Lett.*, **28**, 1103 (1999).
- [6] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 303 (2001).
- [7] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- [8] E.L. Peltzery Blanca, A. Svane, N.E. Christensen, C.O. Rodriguez, O.M. Cappannini, and M.S. Moreno, *Phys. Rev. B*, **48**, 15712 (1993).
- [9] G.A. de Wijs, P.K. de Boer, R.A. de Groot, and G. Kresse, *Phys. Rev. B*, **59**, 2684 (1999).
- [10] Y. Li, G. Chen, H. Zhang, Z. Li, and J. Sun, *J. Solid State Chem.*, **181**, 2653 (2008).
- [11] J.F. Vente, R.B. Helmholtz, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr. C*, **48**, 1380 (1992).
- [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.
- [13] J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [14] C. Ambrosch-Draxl and J. Sofo, *Comp. Phys. Comm.*, **175**, 1 (2006).
- [15] We have measured the diffuse reflectance spectra in the range of 250-800 nm of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  powder, which was prepared from a citric acid complex. The optical band gap of  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  was estimated to be ca. 3.1 eV.
- [16] T.C. Leung, C.T. Chan, and B.N. Harmon, *Phys. Rev. B*, **44**, 2923 (1991).
- [17] Ph. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko, and K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, **49**, 10170 (1994).
- [18] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [19] Z.H. Levine and D.C. Allan, *Phys. Rev. B*, **43**, 4187 (1991).