

V⁵⁺をドーピングした Bi₂Ti₂O₇ の固体電子構造

松嶋 茂憲*・石井 純子・中村 光騎・小畑 賢次

First-principles band calculation of V⁵⁺-doped Bi₂Ti₂O₇ supercell

Shigenori MATSUSHIMA, Junko ISHI, Kouki NAKAMURA, and Kenji OBATA

Abstract

The electronic structure of V⁵⁺-doped Bi₂Ti₂O₇ supercell is calculated using the generalized gradient approximation (GGA). The valence band (VB) of Bi₂Ti₂O₇ mainly consists of the O 2*p* states and hybridizes with the Bi 6*s*, Bi 6*p*, and Ti 3*d* states. The conduction band (CB) of Bi₂Ti₂O₇ mainly comprises the Ti 3*d* states and hybridizes with the O 2*p* states. The bandgap between the VB and CB of Bi₂Ti₂O₇ is estimated to be 2.68 eV in the framework of the GGA method. When Bi₂Ti₂O₇ is doped with a V atom, two strongly localized peaks, corresponding to the V 3*d* states, appear in the bandgap of Bi₂Ti₂O₇.

Key words: Bi₂Ti₂O₇, V⁵⁺-doped Bi₂Ti₂O₇, First-principles calculation

1. 緒言

セラミック顔料には、鮮やかな発色を実現するため六価クロム (Cr)、カドミニウム (Cd)、アンチモン (Sb)、鉛 (Pb) 等の有害な金属元素が使用されている。近年、これらの金属元素の人体や自然環境に対する悪影響が懸念されており、欧州の RoHS 指令に代表されるように、国際的にも厳格な使用規制が求められている [1]。

セラミック顔料の中でも、視認性に優れた黄色系顔料には非常に大きな需要がある。最も代表的な低環境負荷型の黄色顔料として、プラセオジウム (Pr) をドーピングしたジルコン (ZrSiO₄) 「プラセオジウムイエロー」が知られている。プラセオジウムイエローにおける課題として、

- ① ZrSiO₄ 粒子を得るには、空气中、高温 (1600 °C) での長時間焼成が不可欠であり、そのエネルギー消費が大きいこと
- ② 高温焼成により粒子が粗大化するため、発色が退化すること
- ③ 発色元素である Pr が希少元素であること

が挙げられる。そのため、省エネルギー下での生産が可能で、資源量が豊富な他の元素群を用いた環境調和型セラミック顔料の開発が求められている。

環境調和型セラミック顔料として、ジルコニウム (Zr)、セリウム (Ce)、ランタン (La) や ビスマス (Bi) を用いた金属酸化物が報告されている [1]。これらの金属酸化物の中で、Bi 系酸化物は黄色の発色に適したバンドギャップを持ち、発色源として希少元素を用いる必要がない。

本研究では、パイロクロア型構造を持つ Bi₂Ti₂O₇ をホスト酸化物として選択し、Ti を他の元素で置換することによって Bi₂Ti₂O₇ の電子構造がどのように変化するのかが系統的に調べ、新奇なセラミック顔料を開発することを目的とする。今回は、V で Ti を置換した V⁵⁺-doped Bi₂Ti₂O₇ スーパーセルを構築し、第一原理バンド計算から Bi₂Ti₂O₇ における V の添加効果について理論的な知見を得た。

2. 計算方法

Fig. 1 に Bi₂Ti₂O₇ の結晶構造を示す。最適化前の Bi₂Ti₂O₇ の結晶学情報は ICSD データベースに登録された文献値を参考にした [2]。Bi₂Ti₂O₇ には Wyckoff 位置の異なる 2 種類の酸素 (O と O') が含まれるため、しばしば Bi₂Ti₂O₆O' と記述される。理想的なパイロクロア型構造では、Bi は Wyckoff サイト 16*c*、Ti は 16*d* サイト、O は 48*f*、O' は 8*a* を占有する。Bi₂Ti₂O₇ に関する先行研究では、Bi₂Ti₂O₇ は空間群 *Fd3m* に帰属されるものの、Bi および O' は原子変位を生じ、Wyckoff サイト 96*g* と 48*f* をそれぞれ占有することが報告されている [3]。そのため、Bi₂Ti₂O₇ の構造最適化は空間群 *P1* に基づいて実施した。最適化計算には、第一原理計算プログラム CASTEP を用いた [4]。CASTEP による最適化計算では、格子定数とすべての原子座標について実行した。交換相関相互作用は、一般化密度勾配近似法 (generalized gradient approximation, GGA) の枠内とし [5]、平面波基底のカットオフエネルギーは 380 eV、擬ポテンシャルには非局所型ウルトラソフトポテンシャルを用いた [6]。第一ブリルアン・ゾーン (first Brillouin zone) における

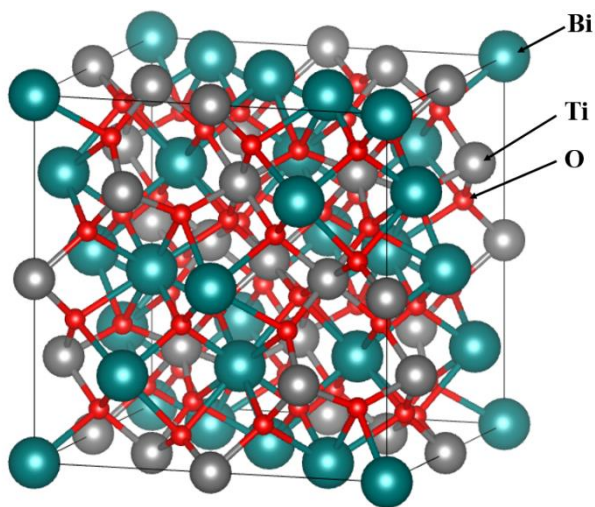


Fig. 1 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の結晶構造

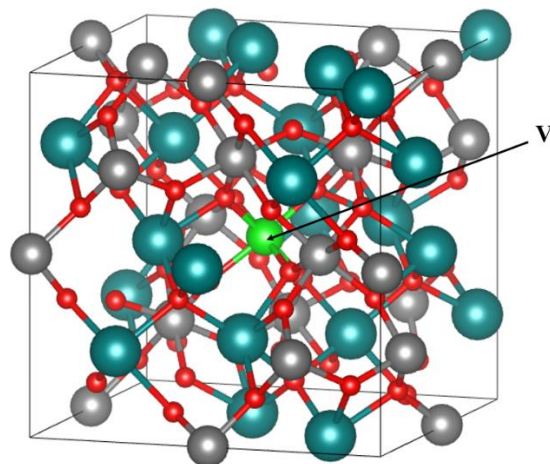


Fig. 2 V^{5+} -doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ スーパーセル

k 点積分には、M.P.方式で $2 \times 2 \times 2$ の k 点メッシュで選択される 4 つの k 点を用いた [7]。 V^{5+} -doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ スーパーセルは、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の 1 つの Ti^{4+} を V^{5+} で置換することで作成した。 Fig. 2 には、 V^{5+} -doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ スーパーセルを示している。 V^{5+} を添加したスーパーセルの構造緩和は原子座標のみとし、格子定数は最適化された $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と同じ値とした。

第一原理バンド計算は、全バンド計算法の中で最も高精度の FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) 法により行った [8]。Muffin Tin (MT) 球の半径 (R_{MT}) は、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ について Bi, Ti, O について順に 2.32, 1.96, 1.77 a.u. とし、平面波のカット・オフは $R_{MT} * K_{max} = 7.0$ とした。 V^{5+} -doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ スーパーセルでは、V, Bi, Ti, O に関して 2.31, 1.82, 1.65, 1.90 a.u. とし、平面波のカットオフは $R_{MT} * K_{max} = 7.0$ とした。状態密度 (density of states, DOS) に関する計算では、第一ブリルアン・ゾーン (first Brillouin zone, FBZ) において $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関して 47 点、 V^{5+} -doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ について 32 点の k 点とした。

3. 結果及び考察

最初に、第一原理計算プログラム CASTEP により $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 構造の格子定数と原子座標を最適化した。最適化によって、格子定数は 1.0379 nm から僅かに減少し 1.0359 nm であった。

Fig. 3 には、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関する全状態密度 (total density of states, TDOS) , Fig. 4 には $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ を構成する元素ごとの状態密度 (partial density of states, PDOS) を示して

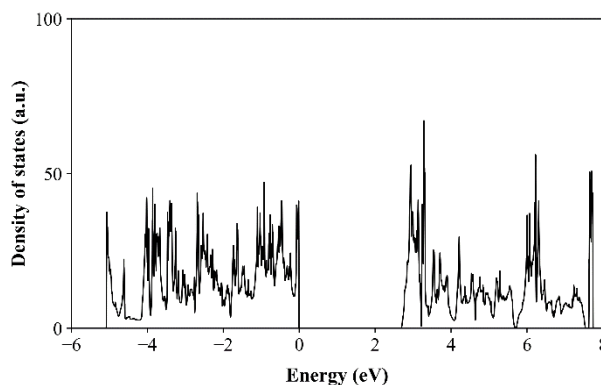


Fig. 3 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の全状態密度

いる。エネルギー値の原点は、価電子帯 (valence band, VB) の頂上とした。バンドギャップは 2.68 eV と計算された。この値は、文献で報告された実験値 2.82 eV に近い [9]。 Fig. 3 と 4 の比較から、 $-5.08 \sim 0$ eV に位置する VB は O 2p 状態を主成分とし、VB 全体にわたって Bi 6p や Ti 3d 状態と混成していることがわかる。O1 と O2 の状態密度は形状が大きく異なっているが、これは O1 の最近接原子が Ti, O2 の最近接原子が Bi であることに由来する。価電子帯の頂上付近には Bi 6s 状態が強く局在化しており、古典的に知られている Bi 6s の不活性な電子対に対応するものである。一方、伝導帯 (conduction band, CB) は Ti 3d を主成分としており、O 2p や Bi 6p 状態との混成が確認される。このような VB から CB にわたる $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の電子構造の特徴は、Krasnov らの計算結果とよく一致する [10]。

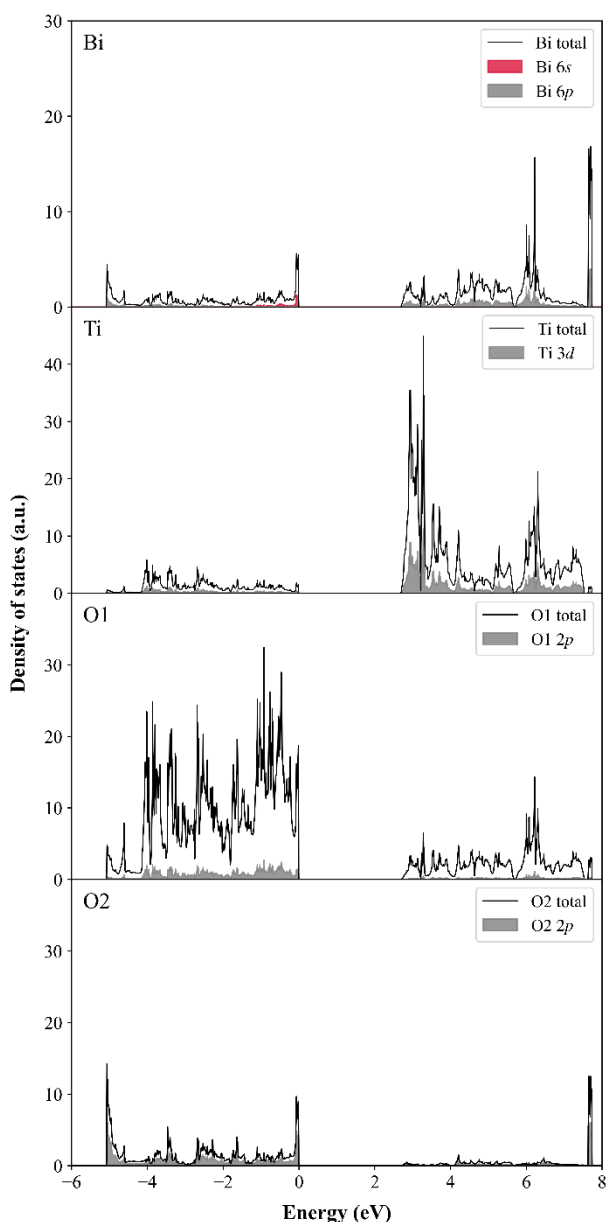


Fig. 4 Bi₂Ti₂O₇を構成する各原子の状態密度

Fig. 5 には、V⁵⁺-doped Bi₂Ti₂O₇ スーパーセルに関する TDOS を示している。Bi₂Ti₂O₇ に V をドーピングすると、ドーピング前と比較して VB 幅とバンドギャップが 0.15 eV 増加した。特に注目されることは、V⁵⁺-doped Bi₂Ti₂O₇ ではドーピング前には確認されなかった局在化した 2 本の鋭いピークが Bi₂Ti₂O₇ のバンドギャップ中に観察されることである。PDOS の計算から、これらのピークは V 3d 状態を主成分とし、O 2p 状態とも混成していることがわかった。これらのピークが V に起因しており O との相互作用が認められることから、V-O 間の電荷移動型吸収 (ligand-metal charge transfer, LMCT) に関与している

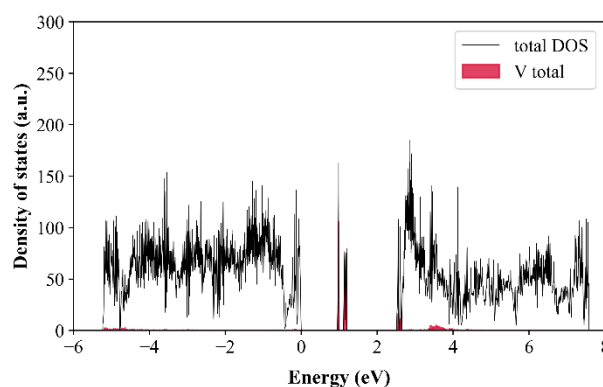


Fig. 5 V⁵⁺-doped Bi₂Ti₂O₇の全状態密度

と考えられる[11]。

4. 結言

本研究では、V⁵⁺-doped Bi₂Ti₂O₇ スーパーセルを構築して、第一原理計算により構造を最適化し、その構造に基づいて FLAPW 法により固体電子構造を調べ、以下の知見を得た。

- 1) Bi₂Ti₂O₇ の格子定数の理論値は、実験値とよく一致する。
- 2) Bi₂Ti₂O₇ のバンドギャップは、GGA 近似の枠内では 2.68 eV と見積もられる。
- 3) Bi₂Ti₂O₇ の VB は O 2p 状態を主成分とするが、VB 全体にわたって Bi 6p や Ti 3d 状態と混成する。一方、CB は Ti 3d を主成分とし O 2p と混成する。
- 4) V⁵⁺ をドーピングすると、Bi₂Ti₂O₇ のバンドギャップ中に V 3d に起因する 2 本の不純物ピークが出現し、V-O 間の LMCT 吸収に起因すると考えられる。

[References]

- [1] 増井敏行, 温 都蘇, 今中 信人, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **84**, 439-443 (2011).
- [2] A. L. Hector, S. B. Wiggins, *J. Solid State Chem.*, **177**, 139-145 (2004).
- [3] J. R. Esquivel-Elizondo, B. B. Hinojosa, J. C. Nino, *Chem. Mater.*, **23**, 4965-4974 (2011).
- [4] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, R. H. Nobes, *Int. J. Quantum Chem.*, **77**, 895-910 (2000).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996); *ibid*, **78**, 1396 (1997).

- [6] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895 (1990).
- [7] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188-5192 (1976).
- [8] 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.
- [9] B. Allured, S. Delacruz, T. Darling, M. N. Huda, V. R. Subramanian, *Appl. Catal. B*, **144**, 261-268 (2014).
- [10] A. G. Krasnov, I. R. Shein, I. V. Piir, *Phys. Solid State*, **59**, 483-490 (2017).
- [11] S. Matsushima, Y. Tanaka, J. Ishii, K. Obata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 793-801 (2019).

(2020 年 11 月 4 日 受理)