

# Mg と V を共ドーピングした $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の固体電子構造

松嶋 茂憲・石井 純子・小畑 賢次

First-principles band calculation of  $(\text{Mg}^{2+}, \text{V}^{5+})$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  supercells

Shigenori MATSUSHIMA, Junko ISHI, and Kenji OBATA

## Abstract

The electronic structures of  $\text{V}^{5+}$ - and  $(\text{Mg}^{2+}, \text{V}^{5+})$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  supercells are calculated using the generalized gradient approximation (GGA). The valence band of  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mainly consists of the O 2*p* states and hybridizes with the Ti 3*d* and Y 4*d* states. The lower conduction band of  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mainly comprises the Ti 3*d* states and hybridizes with the O 2*p* states, whereas the upper conduction band consists of the Y 4*d*, Ti 3*d*, and O 2*p* states. When  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  is doped with a V atom, two strongly localized peaks, corresponding to the V 3*d* states, appear in the bandgap of  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Further, three strongly localized peaks appear in the bandgap when V-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  is doped with a Mg atom.

**Key words:**  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{V}^{5+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{Mg}^{2+}, \text{V}^{5+})$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , First-principles calculation, Energy band, Density of states

## 1. 緒言

一般に、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  で表記される複合酸化物は、パイロクロア型構造と呼ばれる。立方晶系( $Fd\bar{3}m$ )に属し[1]、ホタル石型構造と比較すると結晶軸の長さが 2 倍である。A イオンの配位数は 8 であり、B イオンは 6 である。BO<sub>6</sub> 八面体は、すべての頂点を共有して三次元的ネットワークを形成する。このことを考慮すると、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ と表記されてもよい。ここで、O'はネットワーク構造に関与しない酸素原子である。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  における A イオンと B イオンの組み合わせとして  $\text{A}^{2+}-\text{B}^{5+}$  と  $\text{A}^{3+}-\text{B}^{4+}$  が知られている。A イオン半径を  $R_A$ 、B イオンのイオン半径を  $R_B$  とすると、 $R_A/R_B$  値は 1.46 から 1.80 にわたる[2]。このような高い構造的柔軟性を持つため、パイロクロア型構造を持つ多くの複合酸化物が知られている。

Ishida らは、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{V}^{5+}$  を共ドーピングした  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $(\text{Ca}^{2+}, \text{V}^{5+})$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) が強く黄色に発色することを見出した[3]。Pailhé らは、 $\text{V}^{5+}$  をドーピングした  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{V}^{5+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) に  $\text{Ca}^{2+}$  を追加すると、酸素が空サイトへ変位することでフレンケル型欠陥を形成し、それが黄色度の増大に影響すると推測した[2]。筆者らは、 $(\text{Ca}^{2+}, \text{V}^{5+})$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に関する第一原理分子動力学計算および第一原理エネルギーバンド計算から、 $\text{V}^{5+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に  $\text{Ca}^{2+}$  をドーピングすると、① 添加前よりも VO<sub>6</sub> 八面体の歪みが増して、V-O 間の結合距離がすべて異なること、② このような対称性の低下に伴って、価電子帯頂上付近において O 2*p* の状態密度が増大すること

を明らかにした[4]。このため、V-O 間の電荷移動型 (ligand-metal charge transfer, LMCT) 吸収が増大し、黄色度が増大することが期待される。

本研究では、アルカリ土類イオンとして  $\text{Mg}^{2+}$  に注目し、第一原理分子動力学計算で構造最適化した  $(\text{Mg}^{2+}, \text{V}^{5+})$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  スーパーセルを用いて、第一原理エネルギーバンド計算を実施しその固体電子構造の詳細を調べた。

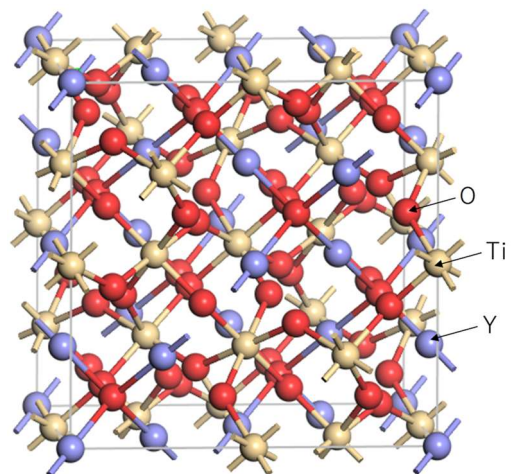


Fig. 1  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の結晶構造

## 2. 計算方法

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の結晶学データは ICSD データベースに登録されているものを採用した[5]。Fig. 1 に  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の結晶構造を示す。格子定数は 1.0095 nm であり、Y と Ti は

Wyckoff 位置 16c を占有し、2 種類の O (O1 と O2) は各々  $48f$  と  $8a$  を占有する。第一原理分子動力学計算には、CASTEP プログラムを使用した[6]。CASTEP による構造緩和は、格子定数とすべての原子座標について実施した。交換相関相互作用は、Perdew らによって考案された一般化密度勾配近似法 (generalized gradient approximation, GGA) の枠内とした[7]。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 Vanderbilt によって提案された非局所型ウルトラソフトポテンシャルを用いた[7]。第一ブリルアン・ゾーンにおける  $k$  点積分は、Monkhorst-Pack 方式で  $2 \times 2 \times 2$  の  $k$  点メッシュでサンプリングされる 4 つの  $k$  点を用いた[8]。Mg<sup>2+</sup>-doped, V<sup>5+</sup>-doped および (Mg<sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup>)-doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> スーパーセルは、順に Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中の 1 つの Y と Mg を置換, 1 つの Ti と V を置換, および Y と Ti の 1 つずつを各々 Mg と V で置換することで構築した。これらのスーパーセルの空間群は、順に No.1, No.166, No.1 に帰属される。Fig. 2 には、(Mg<sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup>)-doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> スーパーセルを示している。異種元素を添加したスーパーセルに関する構造緩和は原子座標のみとし、格子定数は最適化された Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と同じ値とした。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 plus local orbital (FLAPW+*lo*) 法により実施した [9]。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、Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> について Y, Ti, O に関して、それぞれ 2.22, 1.97, 1.78 a.u. とした。平面波のカットオフは  $R_{MT} * K_{max} = 7.0$  とした。(Mg<sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup>)-doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> スーパーセルでは、Mg, V, Y, Ti, O に関して 1.85, 1.71, 2.24, 1.83, 1.55 a.u. とし、平面波のカットオフは  $R_{MT} * K_{max} = 6.0$  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) 内から Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> について 47 点, (Mg<sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup>)-doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> について 32 点の  $k$  点を選択した。

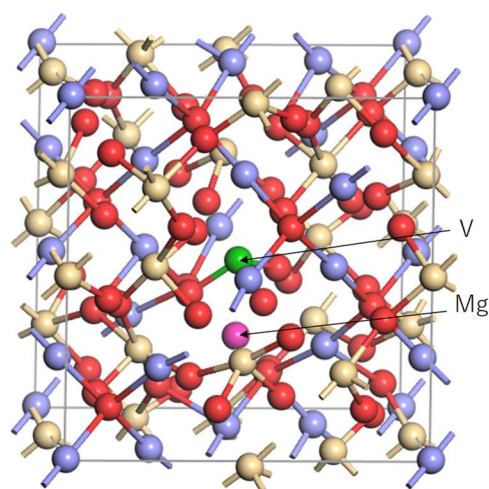


Fig. 2 (Mg<sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup>)-doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> スーパーセル

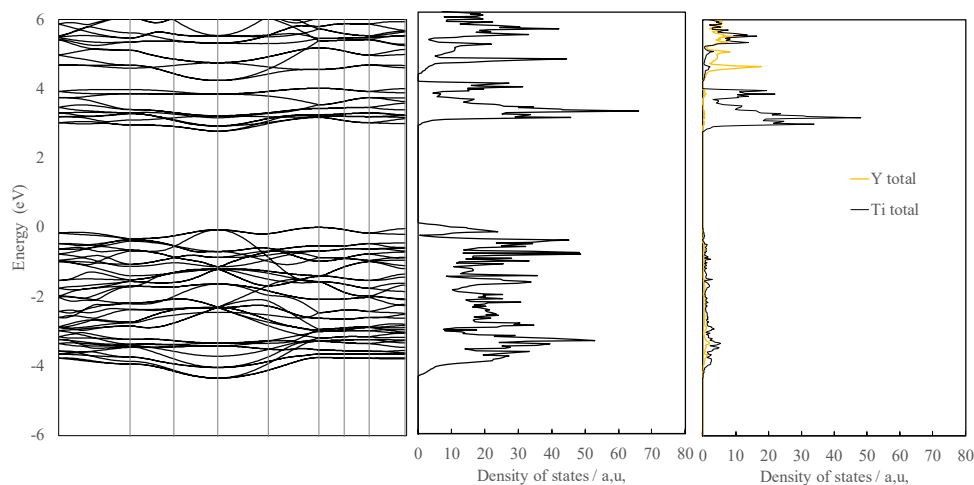


Fig. 3 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のエネルギーバンド図と TDOS, V と Ti 原子の DOS

### 3. 結果及び考察

最初に、第一原理分子動力学コード CASTEP を用いて  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  構造の格子定数と原子座標を最適化した。最適化後の格子定数は約 3.2%増加し、1.0411 nm であった。同様に、Y-O1, Y-O2, Ti-O1 のいずれの原子間距離も最適化によって、順に 4.7, 3.2, 2.0%増加した。

Fig. 3 には、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に関するエネルギーバンド図と全状態密度 (total density of states, TDOS) 及び各構成元素ごとの状態密度 (partial density of states, PDOS) を示す。エネルギー値の原点は、価電子帯 (valence band, VB) の頂上とした。 $\Gamma$  点におけるバンドギャップは 2.78 eV と求まった。この値は、文献で報告された理論値とよく一致するが、実験値 3.12 eV よりも 11%程度小さくなった。よく知られているように、この差は GGA 法では電子の自己相互作用についての補正が考慮されていないことによる。-4.3 ~ 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 Y 4d や Ti 3d と混成する。一方、伝導帯 (conduction band, CB) の底部は Ti 3d を主成分とし、O 2p と混成する。Ti の周囲には O1 が 6 配位して八面体を形成するため、Ti 3d は  $t_{2g}$  と  $e_g$  に結晶場分裂している。CB の上部は Y 4d と O 2p が複雑に混じりあっている。

Fig. 4 には、V-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に関する TDOS と V 原子に関する DOS を示す。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に V をドーピングすると、V 3d と O 2p との重なり相互作用のため、ドーピング前と比較して VB 幅とバンドギャップがわずかに増加した。注目されることは、V-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  では  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  では確認されなかった強く局在化した 2 本のピークがバンドギャップ中に観察されることである。原子ごとの PDOS の比較から、これらのピークは V 3d を主成分としており、O 2p と混成していることが判明した。これらのエネルギー準位が V 原子に由来し O 原子との相互作用が確認されることから、V-O 間の LMCT に関与していると考えられる。さらに、原子軌道ごと状態密度解析から、低エネルギー側のピークは  $3d_{z^2}$ , 高いエネルギー側のピークは  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{zx}$  から構成されることがわかった。このような d 軌道の分裂は、 $\text{VO}_6$  八面体が歪んでいることに起因しており、V-O 結合距離は、0.19000 と 0.19212 nm の 2 通りであることがわかった。

Fig. 5 には、 $(\text{Mg}^{2+}, \text{V}^{5+})$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  スーパーセルの TDOS と Mg 原子と V 原子の DOS を示す。Mg をドーピングすると、V-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に関して観察されたバンドギャップ中の 2 本の局在化準位が 3 本に分裂した。このようなギャップ準位の分裂は、Mg 原子の添加によって  $\text{VO}_6$  八面体がさらに変形したことに起因すると考えられる。実際、

Mg 原子を添加すると、3 つの V-O 距離は 0.173251, 0.176122, 0.176141 nm と Mg ドープ前よりも短くなり、他の 3 つの V-O 距離は 0.209284, 0.211117, 0.217625 nm と長くなった。

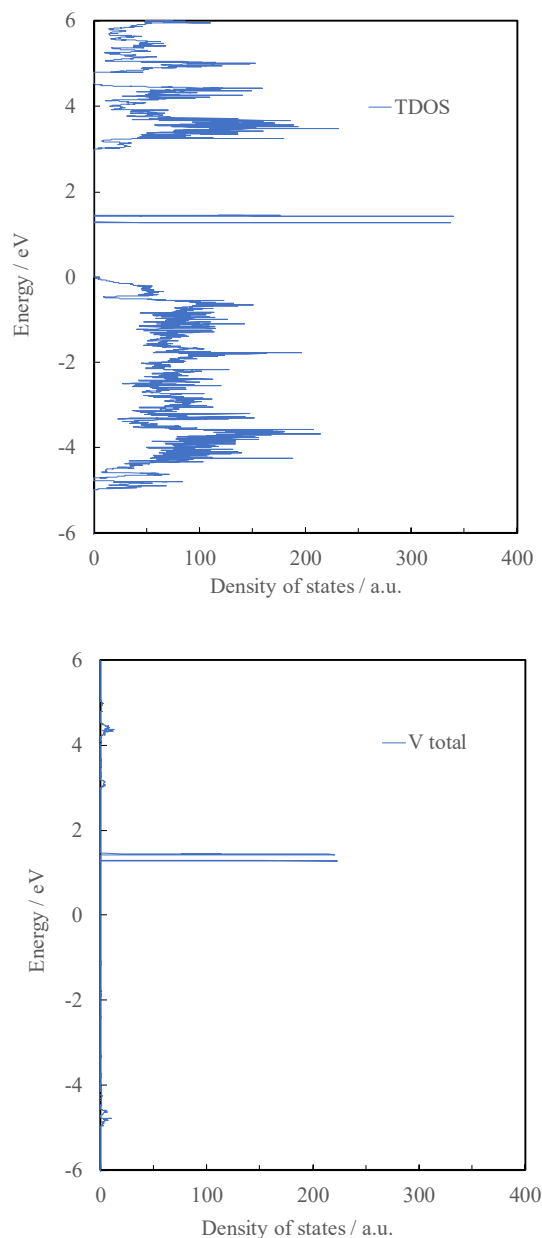
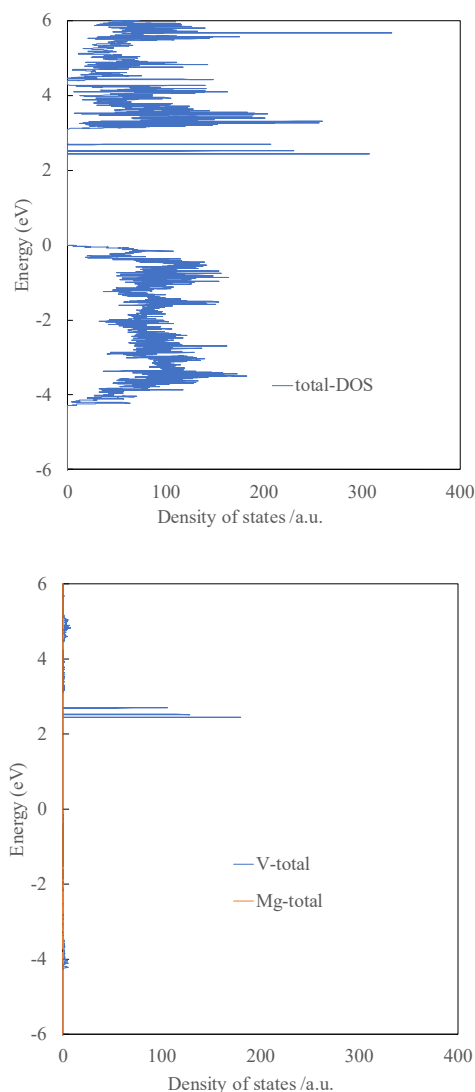


Fig. 4  $\text{V}^{5+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の TDOS と V 原子の DOS

Fig. 4 と 5 を比較すると、V-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  に  $\text{Mg}^{2+}$  をドーピングすることによって、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の VB 頂上付近の TDOS が増加することがわかる。この増加は、Mg 添加によって  $\text{VO}_6$  八面体がより一層変形 (対称性が低下) するため、V 原子と O 原子間の重なり相互作用が弱まることと関連付けられる。即ち、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  の VB の主成分である O

2pの局在化が進行し、TDOSの増加をもたらすと考えられる。これに対して、バンドギャップ中のV3dを主成分とする不純物ピークの大きさは、Mg添加前後であまり変化しなかった。V-O間のLMCT吸収を支配する運動量行列要素の大きさは、VB頂上付近のDOSとバンドギャップ中の不純物準位の大きさによって決まる。即ち、V-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ にMgを共ドーブすることにより、LMCT吸収が増強されることを示唆する。この傾向は、CaをドーブしたV-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に関する第一原理バンド計算でも観察されている[4]。したがって、 $\text{Mg}^{2+}$ と $\text{V}^{5+}$ を共ドーブした $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ )-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ においても強く発色することが期待される。



**Fig. 5** ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ )-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のTDOSとMg原子とV原子のDOS

#### 4. 結言

本研究では、( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ )-doped  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ スーパーセルを構築し、第一原理分子動力学計算法により構造を最適化した後、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)  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 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)  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のVBはO 2p状態を主成分とし、その全体にわたってY 4dやTi 3dと混成する。一方、CBの底部はTi 3dを主成分としO 2pと混成し、上部はY 4dとO 2pが複雑に混じり合うことがわかった。
- 3)  $\text{V}^{5+}$ をドーブすると、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のバンドギャップ中にV-O間のLMCT吸収に起因する不純物準位が出現した。
- 4)  $\text{Mg}^{2+}$ と $\text{V}^{5+}$ を $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に共ドーブすると、 $\text{VO}_6$ 八面体が大きく変形し、TDOSのVB頂上付近のO 2pのDOSが増加した。

#### [References]

- [1] P.J. Wilde, C.R.A. Catlow, *Solid State Ionics*, **112**, 173-183 (1998).
- [2] N. Pailhé, M. Gaudon, A. Demourgues, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1771-1777 (2009).
- [3] S. Ishida, F. Ren, N. Takeuchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2644-2648 (1993).
- [4] S. Matsushima, Y. Tanaka, J. Ishii, K. Obata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 793-801 (2019).
- [5] S.M. Haile, B.J. Wuensch, E. Prince, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **166**, 81-86 (1990).
- [6] 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**, 895-910 (2000).
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996); *ibid.*, **80**, 891 (1998).
- [8] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895 (1990).
- [9] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188-5192 (1976).
- [10] 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.

(2019年11月5日 受理)