

V-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ におけるアルカリ土類元素の添加効果

— 第一原理バンド計算による検討 —

松嶋 茂憲*・中村 光騎・石井 純子・小畑 賢次

Effects of alkaline earth metal addition of on the electronic structure of V-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ supercell

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

Abstract

The electronic structures of (M, V)-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) supercells are calculated using the generalized gradient approximation (GGA). As previously reported, when a Ti atom is replaced with a V atom, two strongly localized peaks, corresponding to the V 3d states, appear in the bandgap of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Further, when the V-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ is doped with an alkaline earth element (Mg, Ca, Sr, and Ba), the distortion of the VO_6 octahedron becomes large, leading to an increment of O 2p state densities near the VBM of the host material. Among the (M, V)-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) supercells examined, it is expected that (Ca, V)-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ supercell exhibits higher visible light absorption than before the addition of Ca.

Key words: $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, V-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, (M, V)-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, First-principles, Energy band calculation

1. 緒言

筆者らは、前報においてパイロクロア型構造を持つ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (BTO) に V^{5+} をドーピングすると、BTO のバンドギャップ中に V 3d に起因する不純物準位が形成されることを報告した [1]。BTO はバンドギャップが小さいため、V をドーピングしなくても可視光線を吸収することができる。しかしながら、さらに V を添加することで、添加前よりも多くの可視光線を吸収できると考えられる。本報では、V-doped BTO にアルカリ土類金属元素 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) を共添加し、その添加効果について第一原理バンド計算により調査することを目的とした。なお、本稿では V は V^{5+} 、M は M^{2+} と仮定した。

2. 計算方法

2. 計算方法

最適化前の BTO の結晶学情報は、ICSD データベースに登録されている文献値を参考にした [2]。BTO の格子定数と原子座標は、空間群 P1 として CASTEP を用いて構造最適化した [3]。交換相関相互作用は、一般化密度勾配近似法 (generalized gradient approximation, GGA) の枠内とした [4]。基底平面波のカットオフエネルギーは 380 eV、擬ポテンシャルは Vanderbilt の非局所型ウルトラソフトポテンシャルとした [5]。第一ブリルアン・ゾーン (first Brillouin zone, FBZ) における k 点積分は、Monkhorst-Pack 方式で $2 \times 2 \times 2$ の k 点メッシュから 4 つの k 点を選択した [6]。V-doped BTO スーパーセルは、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の 1 つの Ti を V で置換することで作成した。BTO へのアルカリ土類元素 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) の導入は、1 つの Bi 原子を M 原子で置換して行った。さらに、V-doped BTO に M を導入し

て、共ドーピングスーパーセル (M, V)-doped BTO を作成した。これらのスーパーセルの格子定数は、構造最適化された BTO と同じとし、原子座標のみを最適化した。Fig. 1 に、第一原理バンド計算で使用した (M, V)-doped BTO スーパーセルを示す。

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高精度な FLAPW+lo (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave + local orbital) 法により行った [7, 8]。Muffin Tin (MT) 球の半径 (R_{MT}) は、(Mg, V)-doped BTO では Mg, V, Bi, Ti, O の順に 1.85, 1.69, 2.33, 1.83, 1.53 a.u., (Ca, V)-doped BTO では Ca, V, Bi, Ti, O の順に 2.07, 1.71,

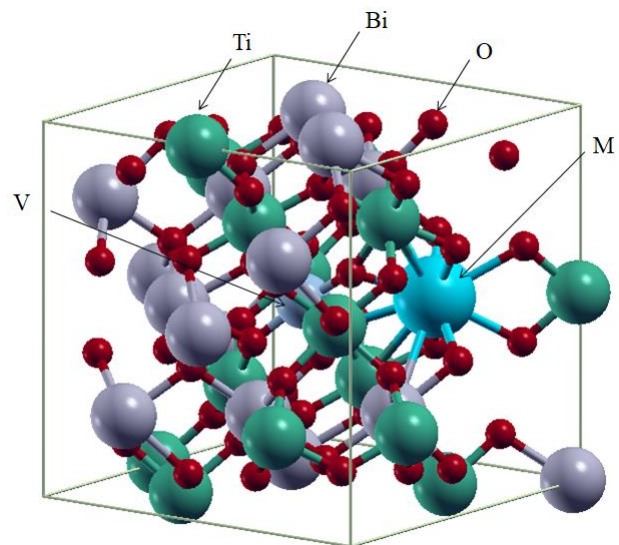


Fig. 1 (M, V)-doped BTO スーパーセル

2.30, 1.84, 1.54 a.u., (Sr, V)-doped BTO では Sr, V, Bi, Ti, O の順に 2.22, 1.69, 2.29, 1.82, 1.53 a.u., (Ba, V)-doped BTO では Ba, V, Bi, Ti, O の順に 2.34, 1.70, 2.27, 1.82, 1.54 a.u.とした。平面波のカット・オフはいずれも $R_{MT} * K_{max} = 7.0$ とした。状態密度 (density of states, DOS) に関する k 点積分は 32 の k 点で実施した。また、光学的性質を調べるために、複素誘電関数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ を計算した [9]。虚数部 $\varepsilon_2(\omega)$ は、電子で占有されている状態と非占有の状態間の運動量行列要素から数値的に求め、Kramers-Kronig 関係を用いて実数部 $\varepsilon_1(\omega)$ に変換した。さらに、複素誘電関数に基づいて理論的な光学吸収スペクトルを導いた。

3. 結果及び考察

Table 1 には、構造最適化した M-doped BTO (M = Mg, Ca, Sr, Ba) スーパーセルについて、M とそれに配位した酸素原子との結合距離 (M-O 距離) を示している。M は Bi サイトに 1 原子導入した。Bi と酸素との結合距離 (Bi-O 距離) は、2.24821 Å (x2) と 2.58256 Å (x6) の 2 種類が存在する。M で置換すると、前者の酸素原子 (O_1) はより接近し、後者 (O_2) はより遠ざかることがわかった。また、 M^{2+} のイオン半径の増加とともに、平均の M-O 距離が増加した。これらのスーパーセルの第一原理バンド計算では、BTO のバンドギャップ中に不純物準位は形成されなかった。

Table 2 には、構造最適化した (M, V)-doped BTO (M = Mg, Ca, Sr, Ba) スーパーセルについて、M および V に配位した酸素原子の配位数や M-O 距離および V-O 距離を示している。V-doped BTO スーパーセル中に M を導入すると、M 周囲の配位数や M-O 結合距離が M のドーブ前とは大きく異なっていることがわかる。M=Mg の場合では、配位数が 8 から 6 へ減少し、M-O 結合距離はすべて異なった。M = Ca, Sr, Ba の配位数はいずれも 8 であるが、M-O 距離はすべて異なった。このことは、M の追加前後において、BTO のバンドギャップ中に局在化する V 3d のエネルギー位置や分布が変化することを意味している。このような M-O 距離および V-O 距離の変化は、BTO の価電子帯の主成分である O 2p の状態密度の大きさやエネルギー分布に影響を与えると考えられる。なお、前報で使用した V-doped BTO スーパーセル 6 つの V-O 距離もすべて異なっているが、各結合距離の差は小さかった。これに M を追加することによって、各 V-O 距離の差が拡大した。

Fig. 2 には、(M, V)-doped BTO に関して得られた状態密度 (density of states, DOS) を示している。エネルギーの原点は価電子帯の頂上とした。前報で述べたように、BTO のバンドギャップは GGA 法では 2.68 eV であり、V-doped BTO では 2 つに分裂した V 3d 準位がバンドギャップの中央付近に現れた。**Fig. 2** から、これらの V 3d 準位は M ドーブによって伝導帯側へシフトし、V 3d の分裂幅が拡大していることがわかる。分裂した V 3d の状態密度は、M = Ca の場合を除いて低エネルギー側の準位が大きくなった。分裂した V 3d の位置は、(Mg, V)-doped BTO では 2.16

Table 1 M-doped BTO (M = Mg, Ca, Sr, Ba) スーパーセルにおける M と酸素原子との結合距離 (Å)

No.	Bi *1	Mg	Ca	Sr	Ba
1	2.24281	1.92268	2.18701	2.37385	2.48485
2	2.24281	1.92280	2.19114	2.37457	2.48485
3	2.58256	2.64687	2.63625	2.66648	2.72710
4	2.58256	2.65177	2.63655	2.66651	2.72710
5	2.58256	2.65235	2.63679	2.66651	2.72710
6	2.58256	2.66365	2.63709	2.66659	2.72713
7	2.58256	2.66395	2.63722	2.66659	2.72713
8	2.58256	2.66918	2.63722	2.66667	2.72713
平均値	2.49762	2.47416	2.52491	2.59347	2.66655

*1 : BTO の場合である。

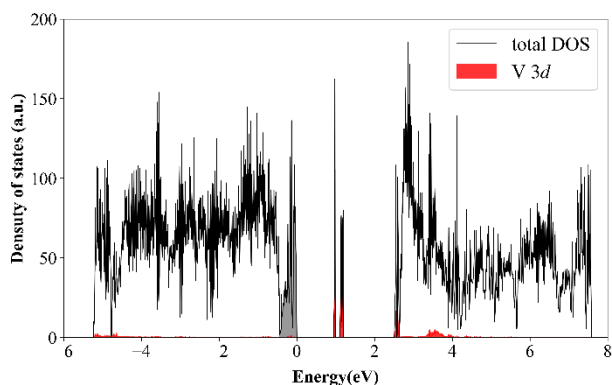
Table 2 構造最適化した (M, V)-doped BTO における酸素原子の配位数と M-O 距離および V-O 距離 (Å)

	(Mg, V)		(Ca, V)		(Sr, V)		(Ba, V)	
	Mg	V	Ca	V	Sr	V	Ba	V
1	1.97272	1.71412	2.20139	1.73114	2.35961	1.71553	2.49007	1.72174
2	1.97281	1.71529	2.20173	1.73241	2.35973	1.71978	2.49076	1.72223
3	2.11851	1.91190	2.56222	1.91354	2.62884	1.91827	2.70475	1.91486
4	2.11872	1.91268	2.56268	1.91403	2.62920	1.92028	2.70498	1.91646
5	2.73365	2.15544	2.60041	2.09504	2.64641	2.13542	2.72179	2.12102
6	2.73417	2.15722	2.60108	2.09521	2.64676	2.13546	2.72197	2.12351
7			2.75017		2.69511		2.72812	
8			2.75039		2.69514		2.72819	
平均値	2.27510	1.92778	2.52876	1.91356	2.58260	1.92412	2.66133	1.91997
配位数	6	6	8	6	8	6	8	6

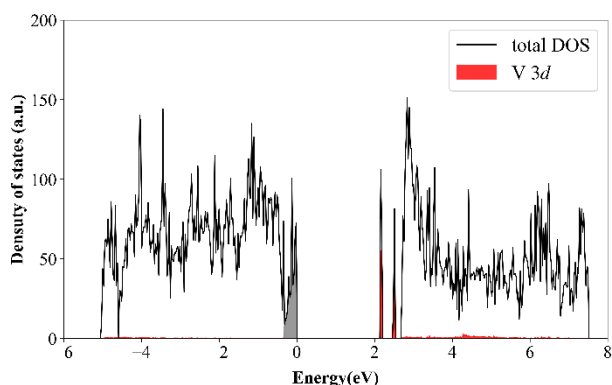
と 2.52 eV, (Ca, V)-doped BTO では 2.01, 2.07 及び 2.20 eV, (Sr, V)-doped BTO では 2.07 と 2.32 eV, (Ba, V)-doped BTO では 2.10 と 2.32 eV であった。

BTO と同じパイロクロア型構造を持つ $Y_2Ti_2O_7$ (YTO) の Ti サイトに V を導入すると、バンドギャップ中に局在化した V 3d 準位が形成されること、さらに、V-doped YTO に Ca を共添加すると、添加前よりも強い黄色が発現することが報告されている [10]。以前に、筆者らは、V と Ca の共添加によって強い黄色が発現するメカニズムを明らかにするため、V-doped YTO および (Ca, V)-doped YTO スーパーセルについて第一原理バンド計算を実施した。その結果、V-doped YTO に Ca を添加すると、価電子帯頂上付近の O 2p に由来する状態密度が増加することを見出した [11]。このことは、Ca と V の共添加によって、BTO の価電子帯から V 3d 準位への光学遷移確率が增大することを意味しており、これが強い黄色が現れる原因であると考えられる。

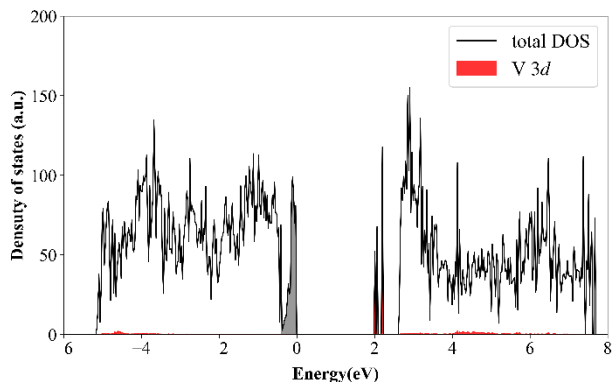
この考察に基づいて、価電子帯頂上付近における (M, V)-doped BTO の状態密度の面積を比較した。面積の比較に用いたエネルギー領域は **Fig. 2** に示している。その結果、価電子帯頂上付近の面積は M = Mg < Sr < Ba < Ca の順で増加し、Ca の場合に最も大きくなった。V-doped BTO の面積と比較すると、Mg や Sr の添加では減少、Ba 添加ではほぼ等しく、Ca では増加することがわかった。このため、V-doped BTO へのアルカリ土類金属の共添加では Ca が最も有望と考えられる。よって以下では、(Ca, V)-doped BTO について複素誘電関数と理論的な光学吸収スペクトルを算



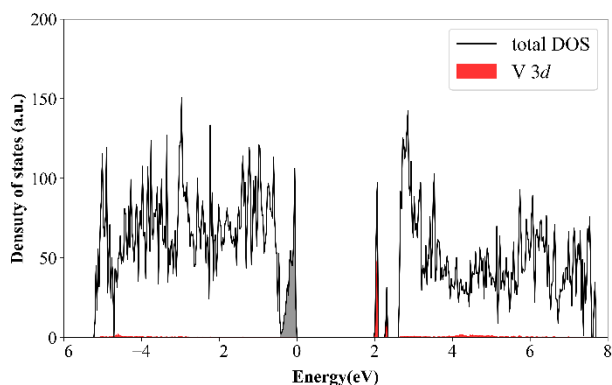
(a) V-doped BTO



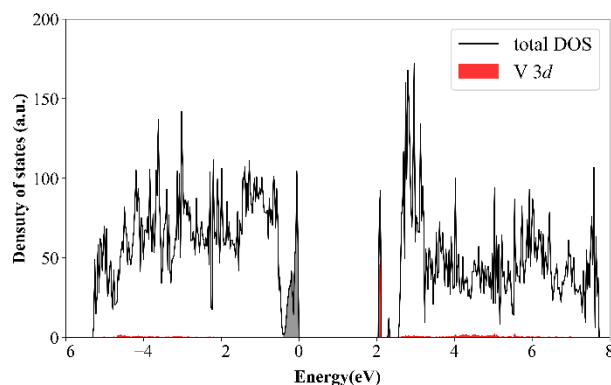
(b) (Mg, V)-doped BTO



(c) (Ca, V)-doped BTO



(d) (Sr, V)-doped BTO



(e) (Ba, V)-doped BTO

Fig. 2 構造最適化された(M, V)-doped BTO スーパーセルに関する全状態密度

出した。

Fig. 3 には、(Ca, V)-doped BTO について得られた複素誘電関数の実数部 $\varepsilon_1(\omega)$ と虚数部 $\varepsilon_2(\omega)$ を示している。複素誘電関数の計算では、Kramers-Kronig 変換を用いた。(Ca, V)-doped BTO スーパーセルは空間群 P1 を持つため、その誘電率テンソル成分は 3 つの対角成分と 3 つの非対角成分からなる。実数部の $\varepsilon_1(0)$ から求める BTO の屈折率は約 2.80 であり、(Ca, V)-doped BTO スーパーセルに関しても同程度の値であった。一方、 $\varepsilon_2(\omega)$ は価電子帯から V 3d または伝導帯への光学吸収挙動を表している。BTO では、3.4 eV 付近に大きなピークが観察された。状態密度との比較から、価電子帯の Bi 6s や O 2p から伝導帯への Bi 6p や O 2p へのバンド間吸収に起因するものと考えられる。V-doped BTO では、BTO のバンド間吸収に加えて、1.35 eV と 1.86 eV に小さな新しいピークが確認された。状態密度との比較から、価電子帯からバンドギャップ中の V 3d への電荷移動型吸収に起因するものと考えられる。(Ca, V)-doped BTO では、V-doped BTO よりも V 3d が伝導帯側へシフトしている。このため、電荷移動型吸収が 2.2 eV 付近および 2.8~2.9 eV に観察された。

Fig. 4 には、(Ca, V)-doped BTO について見積もられた光学吸収スペクトルを示している。光学吸収スペクトルの導出には、下記の式を用いた [9, 12]。

$$I(\omega) = (\sqrt{2}\omega/c) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$

複素誘電関数の場合と同様に、テンソル成分は 3 つの対角成分と 3 つの非対角成分からなる。特徴的なことは、可視光線 (1.59 ~ 3.26 eV) の吸収に対応するエネルギー領域において、対角成分だけでなく非対角成分も光吸収に対して大きな寄与をしていることである。非対角成分の重要な寄与は、(Ca, V)-doped BTO が旋光性や円二色性のような磁気光学効果を有することを示唆している [13, 14]。類似の非対角成分の寄与は、(Ca, V)-doped YTO スーパーセルについても認められている [11]。これらのスーパーセルに共通することは、M を共添加すると V-O 結合の距離が変

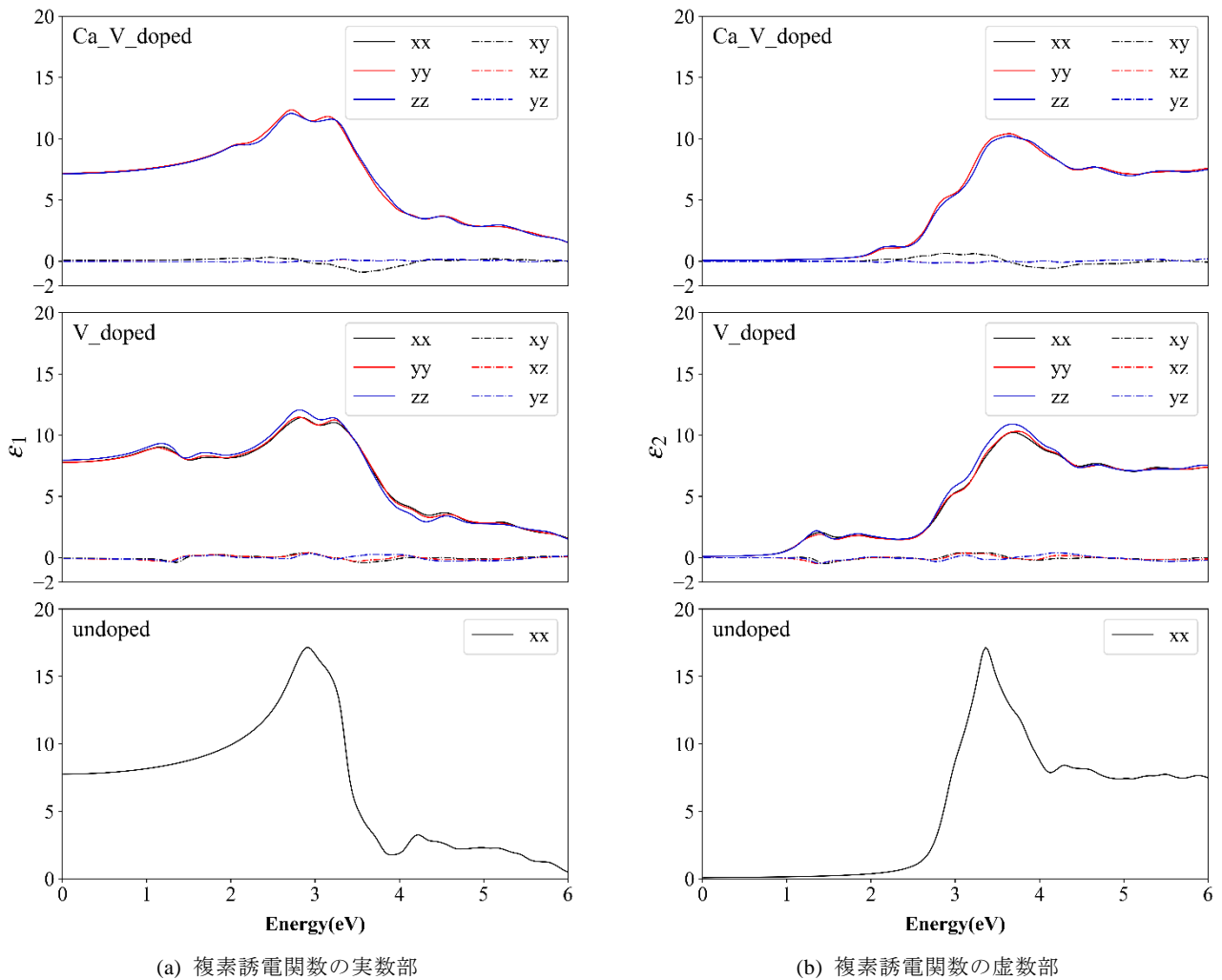


Fig. 3 (Ca, V)-doped BTO に関する複素誘電関数

化するため、電荷移動型吸収の役割を担う VO_6 多面体の対称性が低下していることである。対称性の低下は、価電子帯頂上付近における $\text{O } 2p$ の局在化を促進するため、 $\text{O } 2p$ — $\text{V } 3d$ 間の光学的遷移確率の増加をもたらすと考えられる。

しかしながら、Ca を除けば、Mg や Sr を共添加すると価電子帯頂上付近における $\text{O } 2p$ の局在化は弱くなり、Ba 添加では有意な効果が認められないことが Fig. 2 より明らかである。したがって、可視光領域における V-doped BTO の光学吸収力を高めるには、単純に VO_6 多面体を歪ませるのではなく、最適の歪値を見出すことが重要と考えられる。

4. 結言

本研究では、構造最適化した (M, V)-doped BTO (M = Mg, Ca, Sr, Ba) スーパーセルに最も高精度な第一原理バンド計算である FLAPW+*lo* 法を適用し、詳細な固体電子構造を調べた。得られた知見を以下に示す。

1) BTO にドーパされたアルカリ土類元素 (M) は、そのバンドギャップ中に不純物準位を形成しない。

- 2) V-doped BTO に M を共添加すると、バンドギャップ中に局在化した V 3d 準位が伝導帯側へシフトする。
- 3) Ca を共添加すると、V-doped BTO の価電子帯頂上付近における $\text{O } 2p$ の状態密度が増加することから、価電子帯から V 3d 準位への光学遷移確率が增大すると考えられる。
- 4) (Ca, V)-doped BTO に関する複素誘電関数および吸収スペクトルの計算から、対角テンソル成分だけでなく、非対角成分も光学遷移に大きな役割を果たしている。

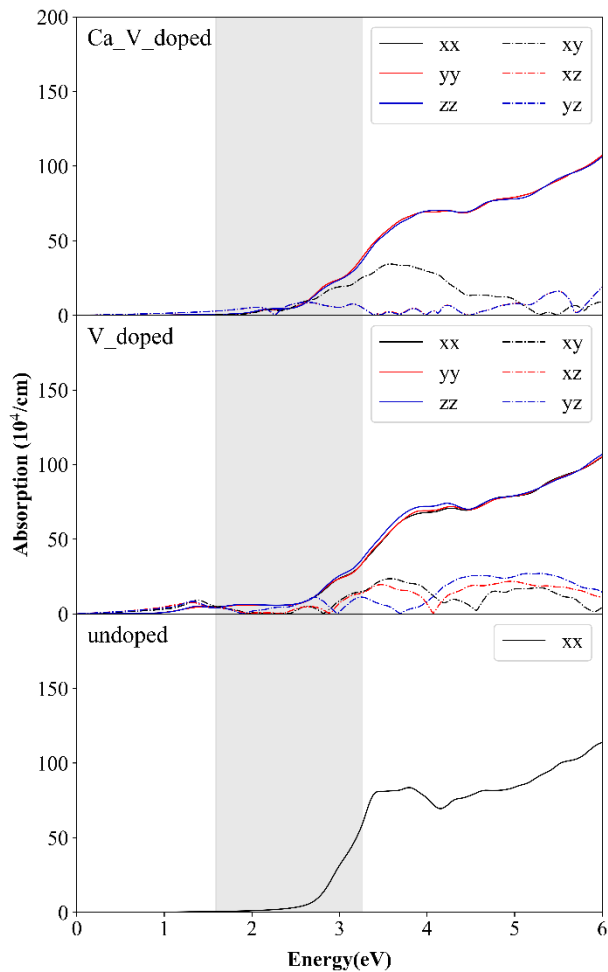


Fig. 4 理論的な吸収スペクトル

[References]

- [1] 松嶋 茂憲, 石井 純子, 中村 光騎, 小畑 賢次, 北九州工業高等専門学校研究報告, **54**, 29-32 (2021).
- [2] A.L. Hector, S.B. Wiggin, *J. Solid State Chem.*, **177**, 139-145 (2004).
- [3] 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).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996); *ibid*, **78**, 1396 (1997).
- [5] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895 (1990).
- [6] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188- 5192 (1976).
- [7] 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.
- [8] P. Blaha, K.Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, *J. Chem. Phys.*, **152**, 074101-30 (2020).
- [9] C. Ambrosch-Draxl, J. Sofo, *Comput. Phys. Commun.*, **175**, 1-14 (2006).
- [10] S. Ishida, F. Ren, N. Takeuchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2644-48 (1993).
- [11] S. Matsushima, Y. Tanaka, J. Ishii, K. Obata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 793-801 (2019).
- [12] H. Salehi, H. Tolabinejad, *Opt. Photonics J*, **1**, 75-80 (2011).
- [13] K. Kon, H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 713-731 (1969).
- [14] K. Sato, "Hikari-to-Jiki", Asakura Publising Co., Ltd., Tokyo (1988), ISBN 4-254-13621-8 [in Japanese].

(2021/11/ 1 受理)