

# $\alpha$ -, $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の固体電子構造解析及び可視光吸収特性評価

古門 裕輝\*, 中村 裕之, 松嶋 茂憲, 小畑 賢次

## Electronic Structure Analysis and Visible Absorption Characterization of $\alpha$ -, $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Yuki FURUKADO\*, Hiroyuki NAKAMURA, Shigenori MATSUSHIMA, and Kenji OBATA

### Abstract

Bi-O-X has been focused as a material that can absorb visible light with small band gap. In Bi-O-X, it is known that  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  has polymorphism. Therefore, we interested in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  has polymorphism as one of the exploration of new photocatalysts and analyzed electronic structure of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and characterized visible absorption of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  was prepared from the Bismuth Carbonate Basic as precursor.  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  was synthesized by the Bismuth Carbonate Basic had been calcinated at  $400^\circ\text{C}$  for 1.5h and cooled in atmosphere.  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  was synthesized by the Bismuth Carbonate Basic had been calcinated at  $340^\circ\text{C}$  for 1.5h and cooled in atmosphere at  $5^\circ\text{C}$ . We used ab initio calculation program "WIEN2k" for electronic structure analysis, X-ray diffractometer (XRD) for identification of crystal structure and Ultraviolet Visible Absorption Spectroscopy (UV-VIS) for visible absorption characterization. We found that  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  depend on the direct excitation from ab initio band structure calculation and have 2.44eV band gap from UV-VIS measurements.

Keywords :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ab initio band structure calculation, WIEN2k, visible absorption characterization, metastable structure

### 1. 緒言

近年、化石燃料埋蔵量の限界や温室効果ガス排出等の様々な環境問題が取り上げられ、無尽蔵かつクリーンである太陽光エネルギーに注目が集まっている。太陽光エネルギーを利用した様々な光機能性材料が開発、又、利用されるなか、その光吸収特性は大部分が太陽光の紫外領域に依存するものである。そのため、これら光機能性材料は太陽光中に豊富に存在する可視領域の光に対する吸収特性の低さに改良の余地があり、これまで本研究室を含め、半導体材料の代表である酸化チタンに異種金属元素や陰性元素を添加し、可視光吸収特性を向上させる研究が盛んに行われてきた。しかし、異種元素を添加することにより、酸化チタンのバンド構造を部分的に修正することは可能であるが、金属酸化物の価電子帯が酸素2p軌道により強く支配されているため、ドーピング等による可視光吸収特性の大幅な改善は非常に困難である。そこで、新規光機能性材料物質を探索する必要性が生じてくるが、従来の新規物質の探索法である理論的アプローチからの固体電子構造解析は専門家以外には解釈が非常に困難であり、実験的アプローチからの評価では量子的視点から見た際の結果の緻密さに欠けることが問題であると言える。そこで理論及び実験の両アプローチから新規物質を探索することで互いの欠点を補うことが出来ると考え研究を進めた。

本研究では、新規光触媒物質として多相結晶構造を持つ酸化ビスマス結晶<sup>1)</sup>に注目した。そして、酸化ビスマス各相において、密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT)に基

\*) 物質化学工学専攻2年

づくプログラムパッケージWIEN2k<sup>2-4)</sup>を用いて固体電子構造を解析した。また、Fig.1に示した酸化ビスマス相転移図の通り、各相の酸化ビスマス結晶を実際に調製し、その可視光吸収特性を評価した。

### 2. 固体電子構造解析

#### (1) 計算条件

ICSD(International Crystal Structure Database)<sup>5-8)</sup>より、 $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ については原子座標のサイト占有率が1に満たないため、第一原理的手法での理論計算が不可能であった。そこで計算対象となりうる系は、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\epsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ となるが、 $\epsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に関しては熱処理により、不可逆的に $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に相転移してしまうため計算対象から外し、今回注目する系としては安定相である $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び準安定相である $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ とした。

$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 単位胞をFig.2に、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 単位胞をFig.3に示す。

第一原理エネルギーバンド計算はFLAPW法で実施した。Fig.4に示す通り、基底関数はMuffin Tin(MT)球内において原子状波動関数、格子間領域では平面波で展開し、平面波のカットオフは $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7.0$ とし、第一ブリルアン・ゾーン内におけるk点のサンプリングは1000とした。

$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のMT半径( $R_{\text{MT}}$ )はBi, O に関してそれぞれ1.99a.u., 1.99 a.u.とし、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のMT半径( $R_{\text{MT}}$ )はBi, O に関してそれぞれ1.84 a.u., 1.84 a.u.とした。

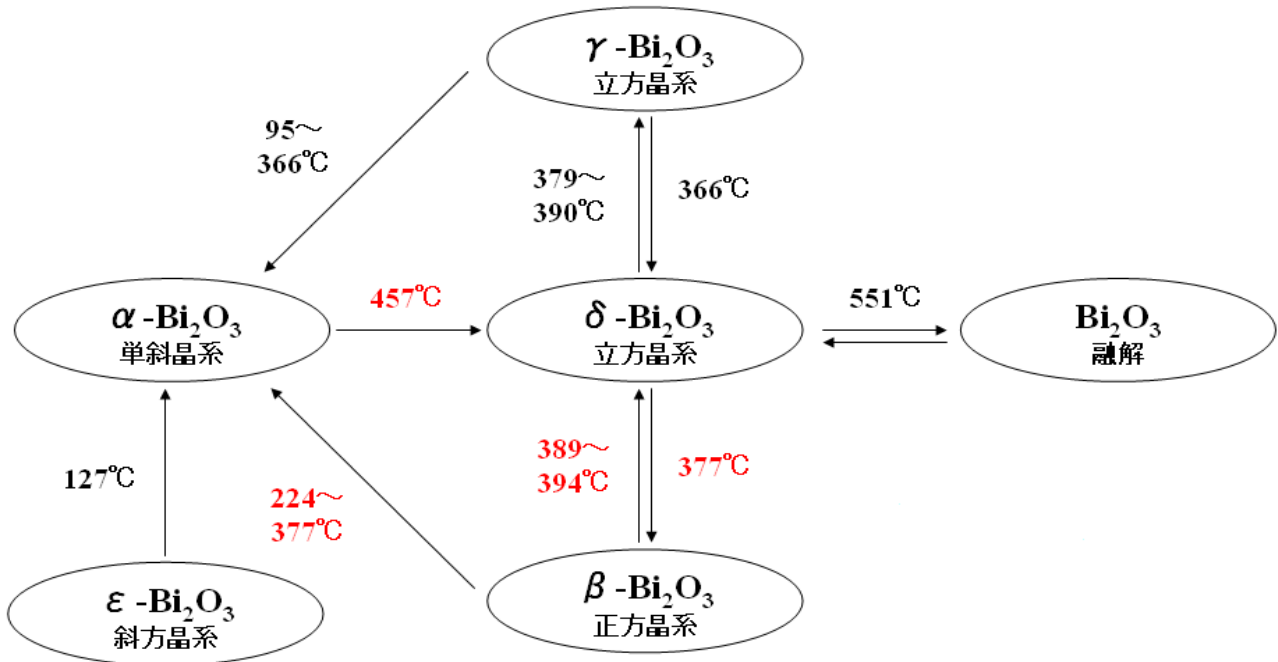


Fig.1 酸化ビスマスの相転移

Table 1  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単位胞の原子座標

	x	y	z
Bi(1)	0.52270000	0.18370000	0.36150000
	0.47730000	0.81630000	0.63850000
	0.47730000	0.68370000	0.13850000
	0.52270000	0.31630000	0.83150000
Bi(2)	0.04010000	0.04230000	0.22380000
	0.95990000	0.54260000	0.72380000
	0.95990000	0.54260000	0.72380000
	0.04010000	0.45740000	0.28620000
O(1)	0.77710000	0.30430000	0.70740000
	0.22290000	0.69570000	0.29260000
	0.22290000	0.80430000	0.79260000
	0.77710000	0.19570000	0.20740000
O(2)	0.23510000	0.04770000	0.12720000
	0.76490000	0.95230000	0.87280000
	0.764+0000	0.54770000	0.37280000
	0.23510000	0.45230000	0.62720000
O(3)	0.26800000	0.02830000	0.51060000
	0.73200000	0.97190000	0.48940000
	0.73200000	0.52830000	0.98940000
	0.26800000	0.47170000	0.01060000

Table 2  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単位胞の原子座標

	x	y	z
Bi	0.02080000	0.25590000	0.23630000
	0.25590000	0.97920000	0.76370000
	0.52080000	0.24410000	0.26370000
	0.97920000	0.74410000	0.23630000
	0.24410000	0.47920000	0.73630000
	0.74410000	0.02080000	0.76370000
O(1)	0.47920000	0.75590000	0.26370000
	0.75590000	0.52080000	0.73630000
	0.29000000	0.32000000	0.02700000
	0.32000000	0.71000000	0.97300000
	0.79000000	0.18000000	0.47300000
	0.71000000	0.68000000	0.02700000
O(2)	0.18000000	0.21000000	0.52700000
	0.68000000	0.29000000	0.97300000
	0.21000000	0.82000000	0.47300000
	0.82000000	0.79000000	0.52700000
	0.00000000	0.50000000	0.14600000
	0.50000000	0.00000000	0.85400000
O(3)	0.50000000	0.00000000	0.35400000
	0.00000000	0.50000000	0.64600000

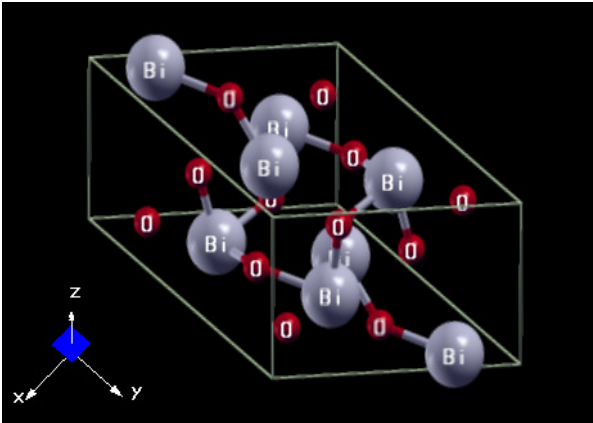


Fig.2  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  単位胞

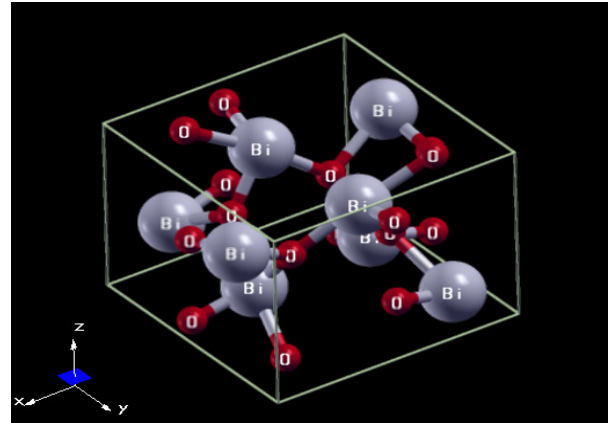


Fig.3  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  単位胞

**基底関数**

$$\chi_{(\kappa+G)\sigma} = \begin{cases} e^{i(\kappa+G)r} & \text{(格子間領域)} \\ 4\pi e^{i(\kappa+G)R_j} \sum_{im} i^l Y_{lm}^*(\kappa+G) Y_{lm}(\hat{r}_j) \Phi_{jl\sigma}(r_j) & \text{(MT球内)} \end{cases}$$

**固有関数**

$$\psi_{n\kappa\sigma}(r) = \sum_G \chi_{(\kappa+G)\sigma}(r) c_{G,n\sigma}$$

**G**: 逆格子ベクトル  
**R<sub>j</sub>**: 原子位置を表すベクトル  
**c<sub>G,knσ</sub>**: 係数

Fig.4 基底関数及び固有関数

ICSD #94229より、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の格子定数は $a=5.8444 \text{ \AA}$ 、 $b=8.1574 \text{ \AA}$ 、 $c=7.5032 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=112.97^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ とし、空間群P121/c1(No.14)の単斜晶系とした。なお、単位胞の原子座標はTable 1に示す。

ICSD #52732より、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の格子定数は $a=7.7425 \text{ \AA}$ 、 $b=7.7425 \text{ \AA}$ 、 $c=5.6313 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ とし、空間群P-421c(No.114)の正方晶系とした。なお、単位胞の原子座標はTable 2に示す。

(2) 計算結果

a)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Fig.5を参考に各kポイントに於けるエネルギーバンド図を

作成した。Fig.6から $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ においては $\Gamma$ 点におけるバンドギャップは2.8eVであり、最小ギャップはkポイント間の遷移であるZ- $\Gamma$ 間でのバンドギャップ2.4eVということから間接遷移に依存することが分かった。

Fig.7からHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 近傍の軌道が酸素のp軌道に依存しており、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 近傍の軌道は酸素及びビスマスの軌道が混成して生じていることが分かった。また、LUMO近傍の軌道密度が高いことから、多くの励起電子を受容することが可能であると推測出来る。

光機性能性材料の能力がバンドギャップ付近の軌道の影響を強く受けるということから、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が直接励起を要する光機性能性材料への応用は困難であることが分かった。

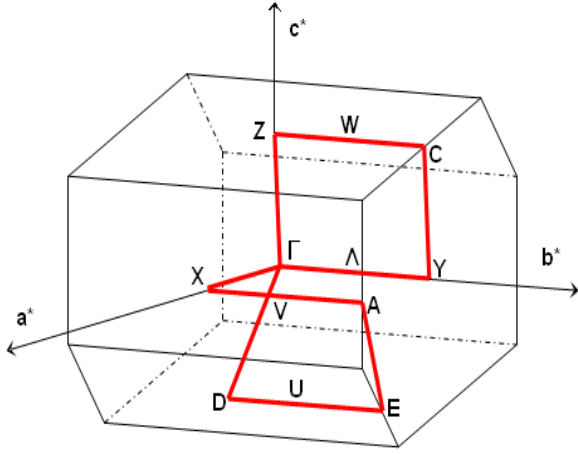


Fig.5 単純単斜格子ブリュアンゾーン

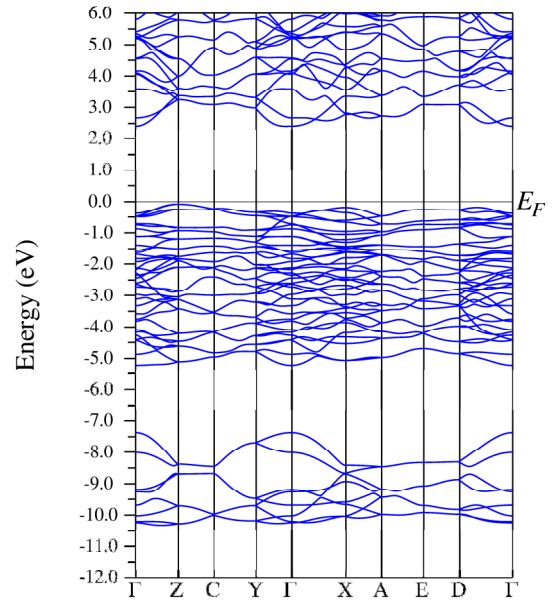


Fig.6 エネルギーバンド

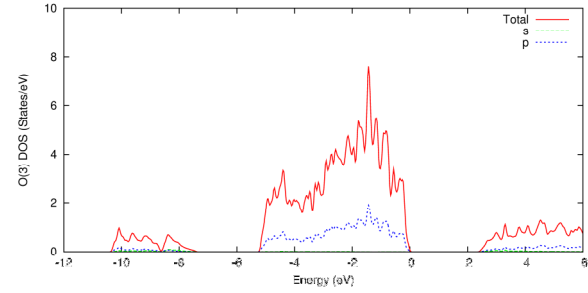
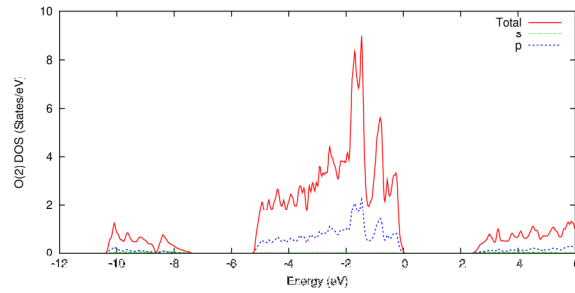
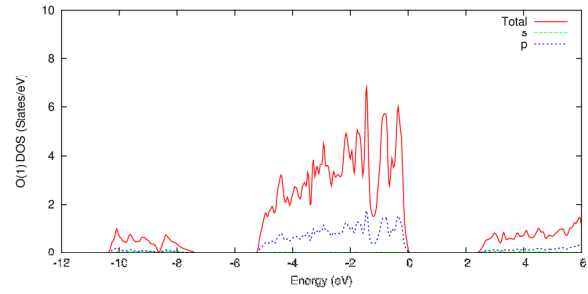
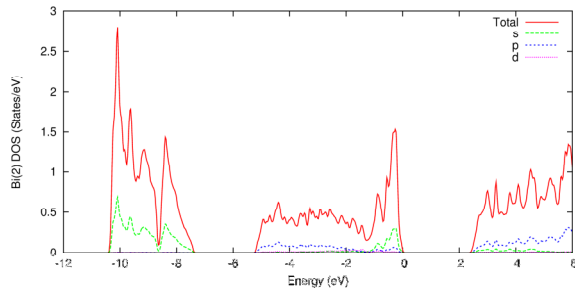
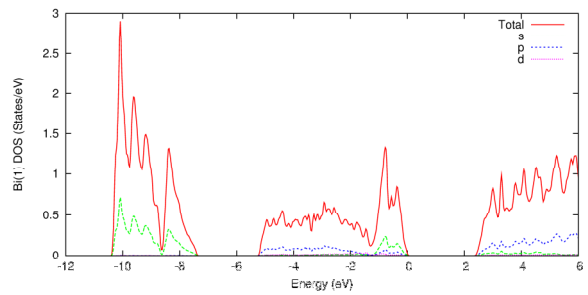
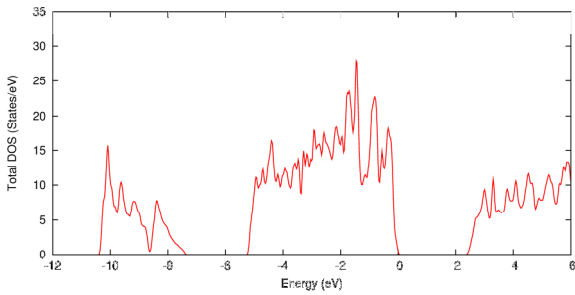


Fig.7  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の状態密度

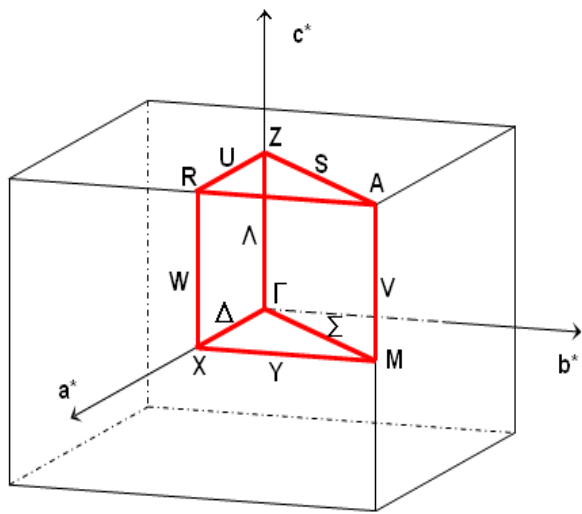


Fig.8 単純正方格子ブリュアンゾーン

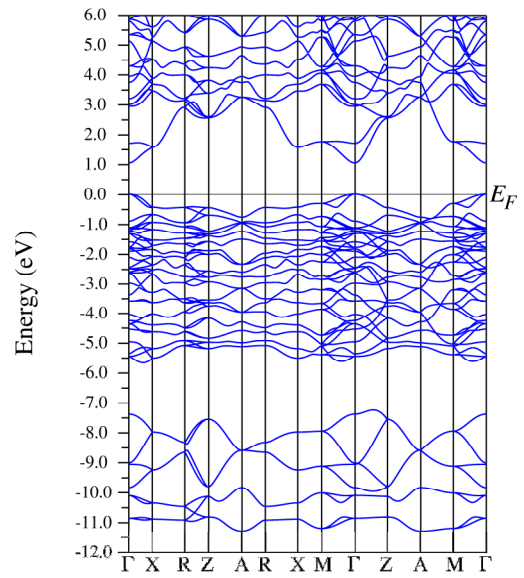


Fig.9 エネルギーバンド

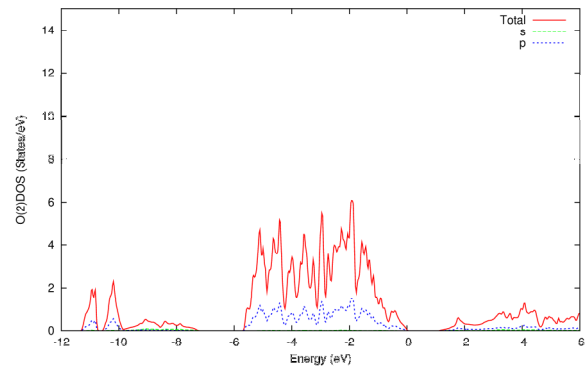
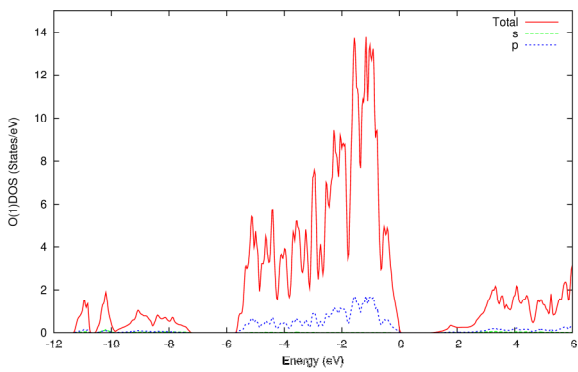
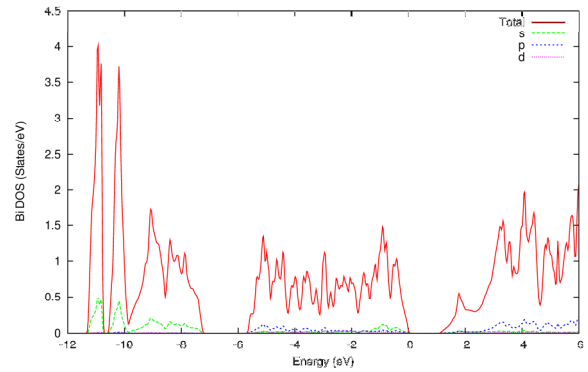
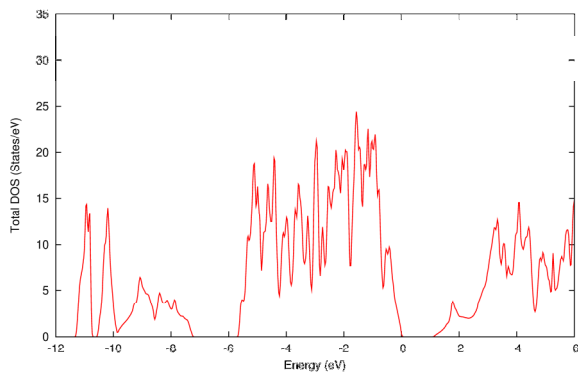


Fig.10  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の状態密度

b)  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

Fig.8を参考に各kポイントに於けるエネルギーバンド図を作成した。Fig.9から $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ においては $\Gamma$ 点におけるバンドギャップは1.1eVであり $\Gamma$ 点でのバンドギャップが最小ギャップであることから遷移が直接遷移に依存することが分かった。また、 $\Gamma$ -Z間を微分した際の傾きから、伝導帯電子のモビリティが非常に高くなるということが分かり、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の伝導帯電子のモビリティが非常に高いことが推測される。

Fig.9からHOMO近傍の軌道が酸素のp軌道に依存しており、LUMO近傍の軌道は酸素及びビスマスの軌道が混成して生じていることが分かった。

この結果から $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を光機能性材料へ応用することが有用であると推測される。

## 3. 試料の調製

$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の調製は以下の操作を行った。<sup>1)</sup>

(1)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

塩基性炭酸ビスマス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )を370℃にて1.5h焼成後、自然冷却を行うことで、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を調製した。また、380℃、390℃、400℃の条件においても同様の操作を行い $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を調製した。

Fig.11に黄白色の調製した $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 粉末を示す。

(2)  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

塩基性炭酸ビスマス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )を370℃にて1.5h焼成後、5℃の大気圧下で急冷を行うことで、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を調製した。また、360℃、350℃、340℃、330℃、320℃の条件においても同様の操作を行い $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を調製した。

Fig.12に鮮黄色の調整した $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 粉末を示す。



Fig.11  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$



Fig.12  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$

## 4. 粉末X線回折測定

## (1) 測定条件

調製した $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の結晶構造は、X線粉末回折装置(株式会社リガク、UltimaIV)を用いて調べ、PDF(Powder Diffraction File)<sup>9-11)</sup>と照合することで結晶構造を同定した。測定条件はX線源: Cu-K $\alpha$ 線、管電圧・管電流: 30kV・20mA、走査範囲(2 $\theta$ ): 5°~80°、スキャン速度: 2.0°/min、サンプリング角度: 0.01°、積算回数: 3回とした。

## (2) 測定結果

a)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

Fig.13に $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を調製した際の各温度別XRDパターンを示す。

370℃焼成から390℃焼成までは $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のピークが析出しているのに対して、400℃焼成にて完全単相の $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の調製に成功した。

この結果から、焼成温度が低いと温度分布に偏りが生じ、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ から $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ への相転移温度に滞在する時間が短くなってしまい、部分的に $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ へ相転移出来なかった為と考えられる。

b)  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

Fig.14に $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を作成した際の各温度別XRDパターンを示す。

320℃焼成及び330℃焼成では塩基性炭酸ビスマス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )のピークが析出している。これは塩基性炭酸ビス

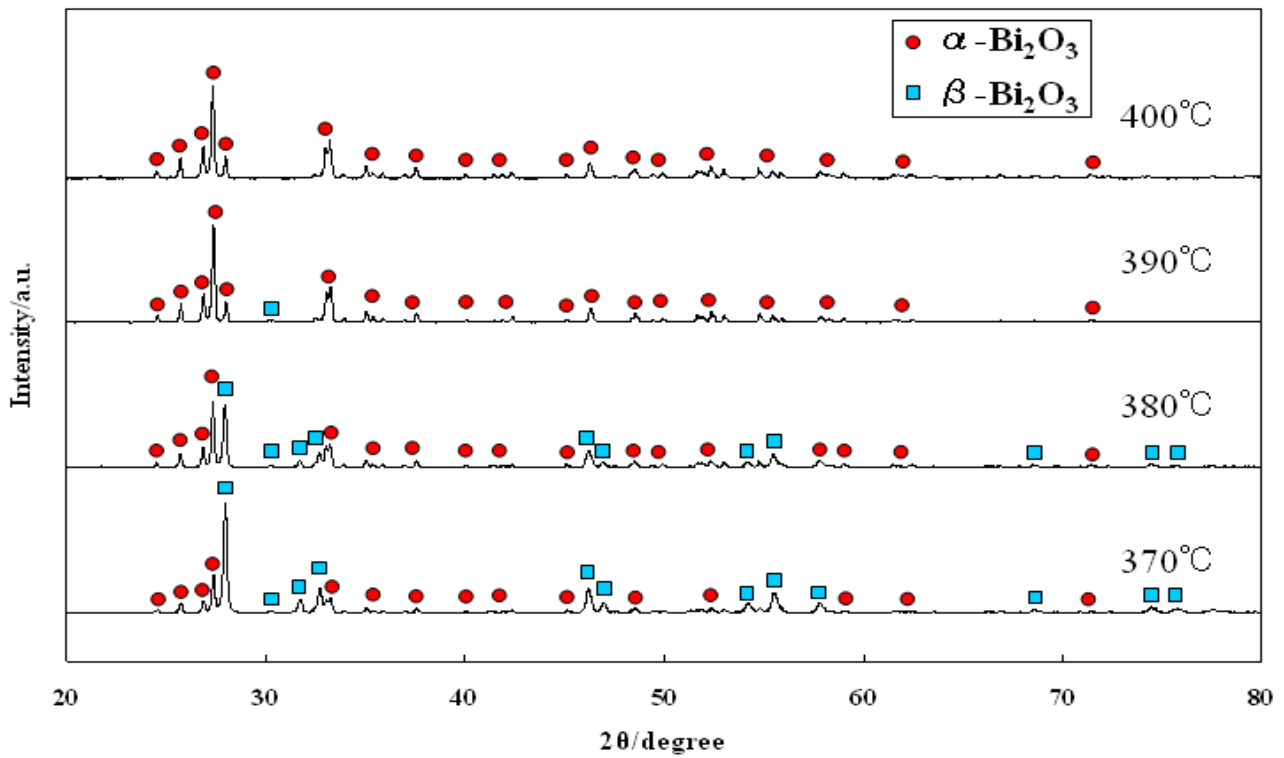


Fig.13  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の各温度別XRDパターン

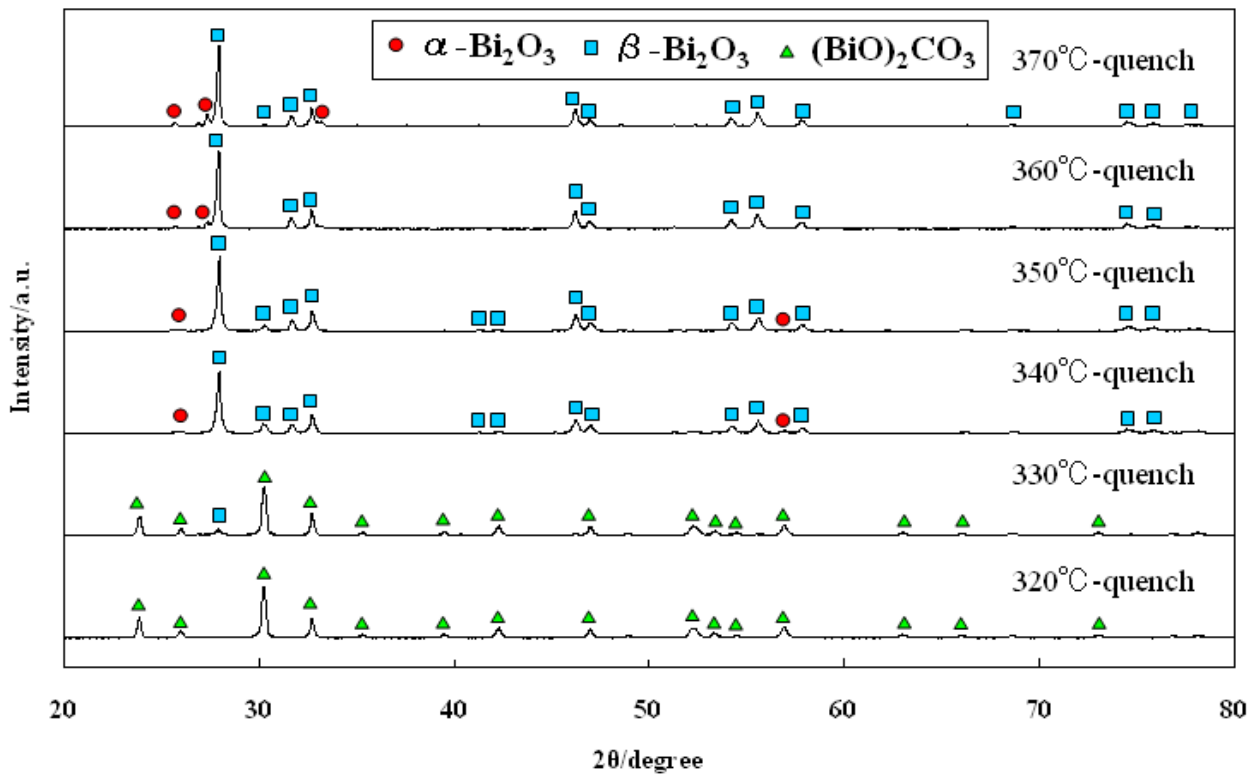


Fig.14  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の各温度別XRDパターン

マス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )が完全に熱分解していない為であり、塩基性炭酸ビスマス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )の熱分解温度が320°Cから340°Cの間であることが分かった。

340°C以上の焼成では $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の混合したピークが析出した。Fig.1酸化ビスマスの相転移図から、これは5°Cの大気圧下においての急冷であったため、調製された $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ への相転移温度224°Cから377°Cの間に少しの間滞在してしまい、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ へ相転移したためと考えられる。

この結果から、文献同様の操作では $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の単相を調製することが出来ないことが分かった。

また、調製方法を検討することで、より純度の高い $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ を調製することが可能か調べるため、塩基性炭酸ビスマス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )の加熱される様子をTG-DTA測定し、塩基性炭酸ビスマス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )の正確な熱分解温度及び調整された $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が文献<sup>(1)</sup>通りの相転移温度で相転移しているかを調べた。

## 5. 示差熱・熱重量同時測定

### (1) 測定条件

塩基性炭酸ビスマス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )の加熱処理の様子をTG-DTA測定装置(株式会社リガク, TG8120)を用いて測定した。測定条件は測定結果1では31.5°Cから700°Cの間を昇温速度10°C/min, 空気雰囲気下にての測定とした。また、測定結果2では30°Cから340°Cの間を昇温速度10°C/min, 340°Cにて1.5h維持, 空気雰囲気下にての測定とした。

### (2) 測定結果 1

Fig.15にTG-DTA測定の結果を示す。

TG測定の結果に関しては、200°C付近から徐々に塩基性炭酸ビスマスから二酸化炭素が分解されることで重量が減少し始め、340°C付近からは急激に重量が減少している。また、430°C付近にて重量の減少は収まっていることも見て取れる。

減少率が11.5wt.%であり、このことから塩基性炭酸ビスマスの分子量509.97g/molのうち二酸化炭素の分子量44.01g/molの割合、11.59%にほぼ一致し、二酸化炭素が完全に分解されたと考えられる。

DTA測定の結果に関しては、400°C付近にて吸熱のピークが出ている。これは塩基性炭酸ビスマスから二酸化炭素が分解される際に吸熱を伴う為と考えられる。また、ピークが重なってしまっているが、340°Cから377°Cの間ではFig.1より、生成した $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ に相転移する際のピークもある。このピークは相転移が極少量しか起こっていないため、大きな吸熱のピークに隠れてしまったと考えられる。また、450°C付近にて発熱のピークが出ている。これから $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ に相転移していることが推測される。

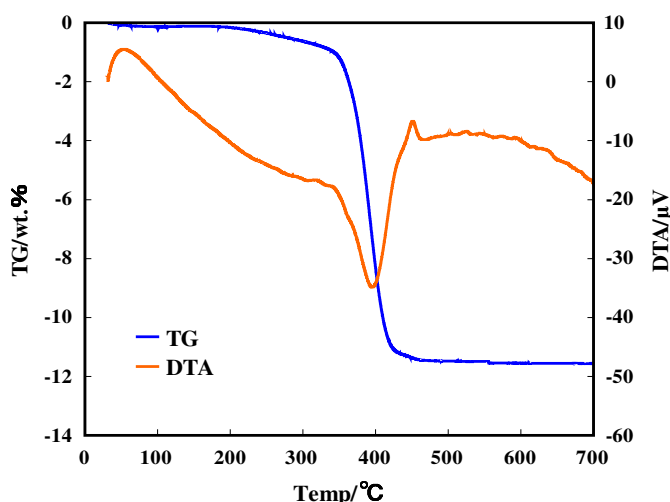


Fig.15 TG-DTA測定

### (3) 測定結果2

完全単相 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ を調整する為、実際の調製と同じ条件にて塩基性炭酸ビスマス( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )の加熱の様子をTG-DTA測定にて調査した。Fig.16にTG測定の結果、Fig.17にDTA測定の結果を示している。

Fig.16から340°C, 1.5hの焼成では重量の減少が収束しておらず、塩基性炭酸ビスマスの分解が不十分という結果となり、XRD測定の結果と矛盾している。このことから、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の調製に使用した電気炉内で温度分布が生じており、340°Cより高い温度にて焼成が行われた可能性がある。再現性のことを考えると焼成時間を延ばす必要がある。

Fig.17からは340°C付近にてDTA曲線が吸熱ピークの頂点が現れているが、ピークは340°Cより低温の状態から始まっている。低温での焼成であるほど $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ への相転移が進まないことから、焼成温度を少し下げること完全単相の $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ を調製出来る可能性がある。また、DTA曲線が最終的に元の位置まで戻りきれていないが、これは二酸化炭素の分解が完全に終わっていないことを示している。

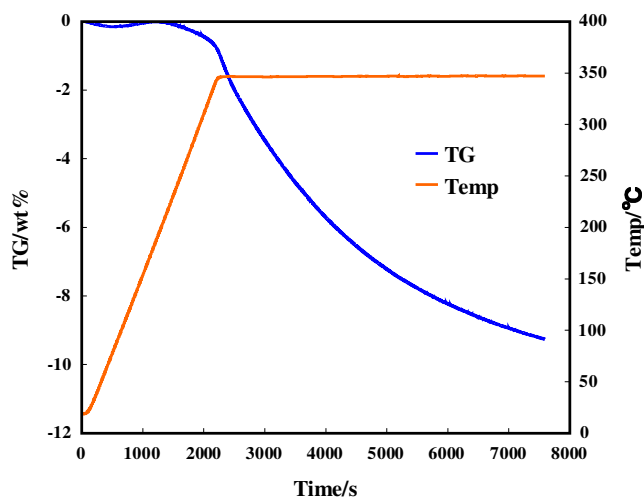


Fig.16 条件付TG測定



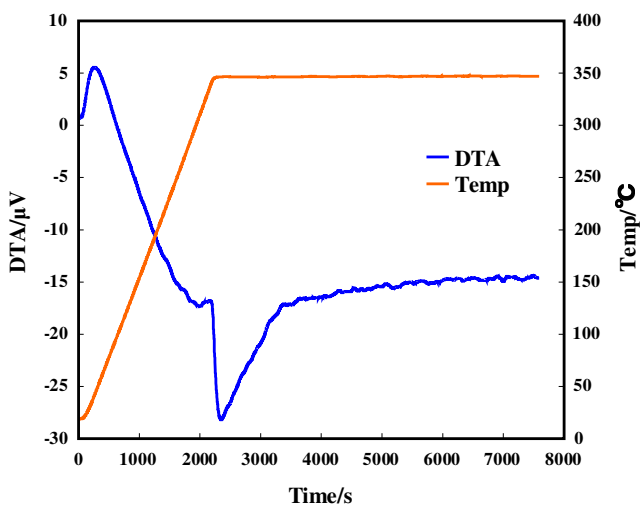


Fig.17 条件付DTA測定

6. 吸光度測定

(1) 測定条件

α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の可視光吸収特性を測定する為、UV-VIS 拡散反射スペクトルを測定した。

UV-VIS拡散反射スペクトル測定にはUV-VIS分光装置 (JASCO, V-550)を用い、測定条件は、測定モード:Abs, レスポンス:Medium, バンド幅:5.0nm, 走査速度:400nm/min, 開始波長:800nm, 終了波長:250nm, データ取り込み間隔:1.0nmとした。

(2) 測定結果

α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びβ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, そして比較対象としてTiO<sub>2</sub>のUV-VIS 測定の結果をFig.18に、Kubelka-Munk変換<sup>12-14)</sup>を行ったα-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びβ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の吸光度をFig.19に示す。

α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の吸収端は453nm, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の吸収端は548nm, TiO<sub>2</sub>の吸収端は398nmであり、α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びβ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の吸収端が共に比較対象のTiO<sub>2</sub>に比べ長波長側(可視光側)に存在している。

またα-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びβ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンド間遷移型を調べる為、Kubelka-Munk関数(1)式を用いて以下の解析を行った。

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \dots \dots (1)$$

ここでαは吸収係数, Sは散乱係数, R<sub>∞</sub>は絶対反射率である。また、バンド間遷移の吸収端では、吸収係数αは(2)式に従うことが知られている。<sup>15)</sup>

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \dots \dots (2)$$

ここで、hνは光のエネルギー、E<sub>g</sub>はバンドギャップ、nは

バンド間遷移の型を表す定数である。直接許容遷移の場合はn=1/2, 間接許容遷移の場合はn=2, 間接禁制遷移の場合はn=3となる。

まずα-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びβ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンド間遷移型を調べる為、各n値について検討した。Fig.19からα-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンドギャップは約2.8eVであり、β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンドギャップは約2.4eVであることがわかる。この結果から(2)式を用いるとα-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のn値は2に近づき、β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のn値は1/2に近づくことが判明した。このことはα-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンド間遷移が間接許容遷移型であり、β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンド間遷移型が直接許容遷移型であることを示している。この結果を(2)式に入れ、各物質について正確なバンドギャップを求めるとα-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンドギャップは2.75eVであり、β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンドギャップは2.44eVとなった。

光機能性材料としてはα-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はバンド間遷移が間接許容遷移型であるため応用が難しく、β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はバンド間遷移が直接許容遷移型であるため、光機能性材料への応用が有用であると考えられる。

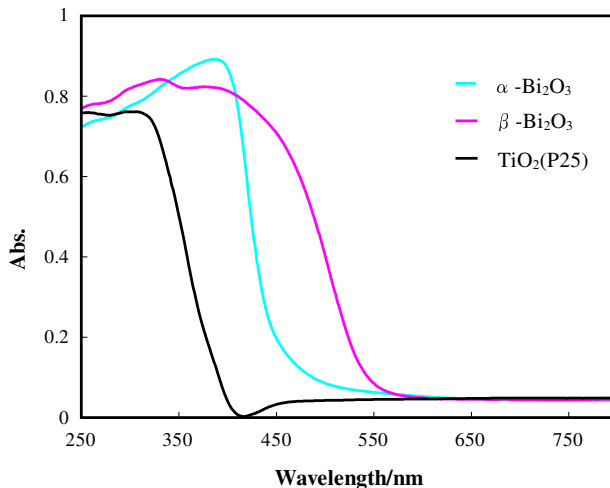


Fig.18 吸光度

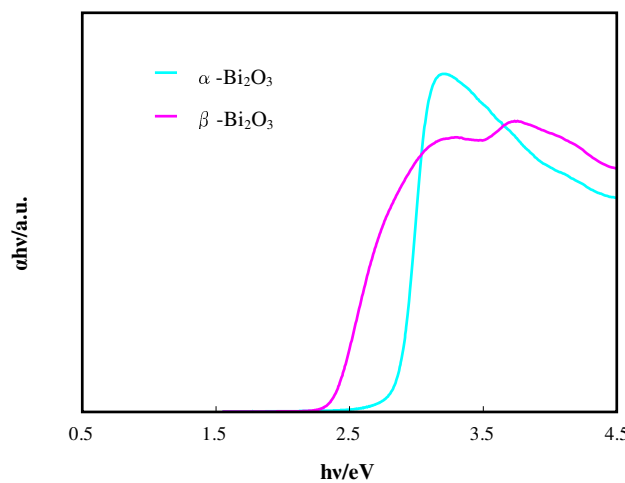


Fig.19 Kubelka-Munk変換した吸光度

## 7. 結言

本研究では、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に関して第一原理エネルギーバンド計算を適用、また可視光吸収特性評価を実施することで以下の知見を得た。

- (1) 第一原理エネルギーバンド計算の結果から、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の $\Gamma$ 点でのバンドギャップは2.8eVであり、Zから $\Gamma$ 点への間接遷移が最小ギャップの2.4eVである。 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の $\Gamma$ 点でのバンドギャップは最小ギャップエネルギー1.1eVであり、直接遷移となる。
  - (2) 示差熱・熱重量同時測定に於いて、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の単相を得ることが非常に困難であることが判明した。
  - (3) 吸光度測定結果のKubelka-Munk解析から、 $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のバンドギャップは2.75eVでバンド間遷移型は間接許容遷移型であり、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のバンドギャップは2.44eVでバンド間遷移型は直接許容遷移型である。
  - (4) 第一原理エネルギーバンド計算及び吸光度測定の結果から、 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の光機能性材料への応用が有用である。
- 以上のことが判明した。

## 8. 謝辞

本研究は、第一著者古門裕輝の専攻科特別研究テーマとして実施されました。研究遂行にあたり、指導教員の中村裕之教授はもとより、物質化学工学科の松嶋茂憲教授、小畑賢次准教授の幅広い助言、指導でこの報告が完成しました。これら3研究室メンバーの協力を感謝の意を表しまして、ここに深く御礼申し上げます。

## 9. 参考文献

- (1) Joachim Eberl, フリードリッヒ・アレクサンダー大学博士論文(2008)
- (2) Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luit: Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties
- (3) 和光システム研究所編 改訂固体の中の電子(2006)
- (4) 土浦宏紀, 榎裕太, 守谷浩志, 佐久間昭正: A Beginner's Guide to the WIEN2k Code, Magnetics Jpn. Vol. 3, No. 12, 2008
- (5) Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie(1978), 444, 151-166, 167-177
- (6) Phase Transition(1992), 38, 127-220
- (7) Powder Diffraction(2001), 16(4), 227-230
- (8) Kungliga Tekniska Hogskolans Handlingar(1972), 291, 545-562
- (9) Ivanov, S.A., Tellgren, R, Rundlof, H, Orlov, V.G. Powder Diffraction16(2001)227.
- (10) Sillen, L.G. Ark. Kemi, Mineral. Geo. 12(1938)1.
- (11) Graves, C., University of Birmingham, England, UK. Private Communication(1990)
- (12) P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am. A, 38, 448(1948)
- (13) P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am. A, 44, 330(1954)
- (14) Y. J. Kim, S. J. Athertou, E. S. Brighaw and T. E. Mallouk, J. Phys. Chem., 97, 11802(1993)
- (15) 野坂芳雄, 野坂篤子, 「入門 光触媒」, p43, 東京図書株式会社(2004)

(2011年11月7日 受理)