

改良型Becke-Johnson交換ポテンシャルを用いたBi₂GaTaO₇に関する 第一原理エネルギーバンド計算

松嶋 茂憲・小袋 由貴*・小畑賢次・中村裕之・新井 正男**・小林 健吉郎***

Improved calculation of band gap of Bi₂GaTaO₇ crystal with modified Becke-Johnson exchange potential

Shigenori MATSUSHIMA, Yuki OBUKURO*, Kenji OBATA,
Hiroyuki NAKAMURA, Masao Arai**, and Kenkichiro Kobayashi***

Abstract

The electronic structure of Bi₂GaTaO₇ is calculated by a modified Becke-Johnson exchange potential. The valence band maximum is at N-point and the conduction band minimum is at Z-point. This means that Bi₂GaTaO₇ is an indirect band gap material. The valence band can be divided into two energy regions, which are from -10.0 to -8.2 eV (part-I) and from -7.1 to 0 eV (part-II). From the partial DOS analysis, it is found that the DOS in part-I mainly consist of Bi 6s states and the DOS in part-II mainly O 2p states. On the other hand, the conduction band consists of three energy regions, which are from 2.2 to 4.2 eV, from 4.2 to 6.1 eV, and above 6.1 eV. These energy regions (Part III, IV, V) are mainly constructed with Ta 5d, Bi 6p, O 2p, and Ga 4s states. The optical properties of Bi₂GaTaO₇ are calculated from spectral dependence of the complex dielectric function, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. A noticeable feature in $\epsilon_2(\omega)$ is a strong peak of zz component in the energy region below 4.7 eV than the case in xx component.

Key words: Bi₂GaTaO₇, Ab initio calculation, Energy band, Optical properties,

1. 緒言

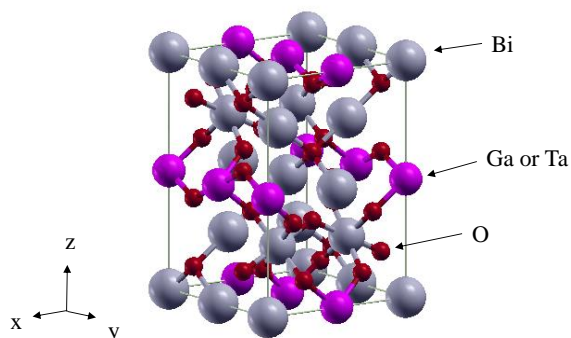
最近、Biを含む金属酸化物が光触媒材料として脚光を浴びている [1 - 3]。その理由は、酸化チタンと比較してバンドギャップが小さいものが多く、可視光線を容易に吸収できるからである。実際、可視光領域において、Bi系酸化物が酸化チタンよりも高い光触媒活性を示すことが示されている [1]。Bi系酸化物の電子構造の特徴は、酸化チタン、酸化スズや酸化タングステンのような典型的な酸化物とは異なり、その価電子帯頂上付近のエネルギー準位がO 2p軌道だけでなく、Bi 6s軌道の影響を強く受けることである [4 - 6]。この効果は、古典的には不活性電子対効果として知られている。一般に、金属酸化物の価電子帯はO 2p軌道が支配し、しかもO 2p軌道は局在化する傾向にあることが知られている。このため、金属酸化物の価電子帯頂上付近のエネルギー準位は、第一ブリルアンゾーンの波数ベクトルに対する離散性が弱く、そのエネルギーバンドは平坦になる。このことは、光励起により発生したホールが重い有効質量を持つことを意味しており、

低い光触媒活性の原因の一つとなる。価電子帯頂上付近にBi 6s電子が存在すると、Bi 6s電子とO 2p電子との間に強い反発が生じる。この反発は、波数ベクトルに対して局在化したO 2p軌道を分散させることが期待される。またBi系酸化物は、Bi-O配位多面体の連結構造から結晶構造が成り立っている。そのBi-O配位多面体は、孤立したBi 6s電子対が存在するため大きく歪んでいる。このため、Bi-O多面体内部では、正電荷の重心と負電荷の重心が一致しないため、双極子モーメントが誘起される。この双極子モーメントは、光励起された電子とホールの電荷分離を促進すると考えられる。このことも、Bi系酸化物が可視光領域における光触媒材料として注目される理由である。

本研究では、Bi系酸化物として固体電子構造が明らかにされていないBi₂GaTaO₇に注目し、理論的なバンドギャップ、光遷移形式、価電子帯や伝導帯の特性、光学的特性を調べることを目的とする。光触媒材料の特性を本質的に理解するためには、固体電子構造を明確にすることが第一に重要である。

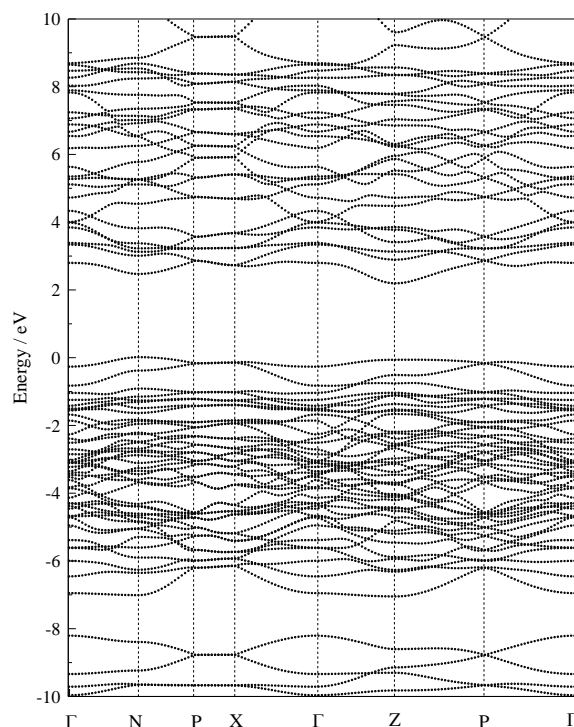
*九州工業大学大学院

物質材料機構, *静岡大学大学院

Fig. 1 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ の構造

2. 計算方法

$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ は空間群 $Fd-3m$ (No.227) に帰属される立方晶であり、格子定数は $a = 1.04478(3)$ nm であると報告されている [7]。Fig. 1 には $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ の結晶構造を示している。Bi は Wyckoff 16d サイトに位置し、Ga と Ta は 16c サイトを半分ずつ占有し、O は 48f と 8b サイトにある。Ga と Ta 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。よって、本研究では 16c サイトの半分ずつを Ga と Ta で占有したモデルセルを構築し計算に用いた。この場合、 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ の空間群は $Imma$ (No.74) に変換され、結晶系は正方晶となる。 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ 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+lo) 法により実施した [8]。交換相互作用には、Tran と Blaha によって提案された改良型 Becke-Johnson (MBJ) 交換ポテンシャルを用い、相関相互作用は、局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) の枠内で取り扱った [9]。以下では、この方法を MBJ-LDA 法と略す。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 (RMT) は Bi, Ga, Ta, O に関してそれぞれ 2.12, 1.93, 2.04, 1.90 a.u. とし、平面波のカットオフは $\text{RMT} \cdot K_{\text{max}} = 7.0$ (平面波数 2129 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 45 の k 点を選択した。 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ 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 [10]。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

Fig. 2 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ のエネルギーバンド

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、 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ 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、価電子帯の頂上をエネルギーゼロとした。バンド図から、価電子帯頂上は N 点、伝導帯の底は Z 点にあり、 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ が間接遷移型の物質であることがわかる。N-Z 間の最小エネルギーギャップは 2.18 eV と見積もられる。この値は、実験値 (約 2.5 eV) に近い。一方、第一原理エネルギーバンド計算で多用されてきた一般化密度勾配近似法 (Generalized Gradient Approximation, GGA) では 1.38 eV という小さなギャップ値が得られた [11, 12]。GGA 法による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る。Fig. 2 において注目されることは、N 点や Z 点付近において、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、光生成したホールや電子が価電子帯頂上や伝導帯底において、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、キャリアの有効質量 m^* と関連付けられ、 $Z \rightarrow \Gamma$ 方向における電子の有効質量は 0.66 m 、 $N \rightarrow \Gamma$ 方向におけるホールの有効質量は 1.20 m

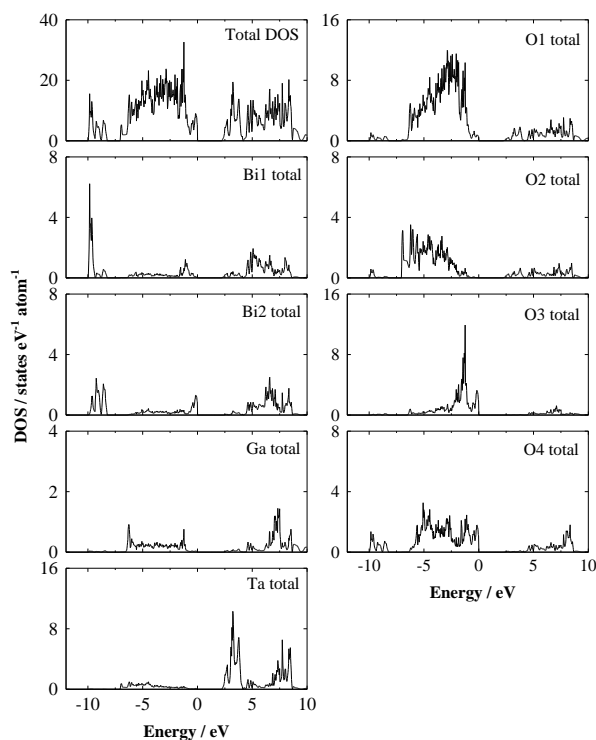
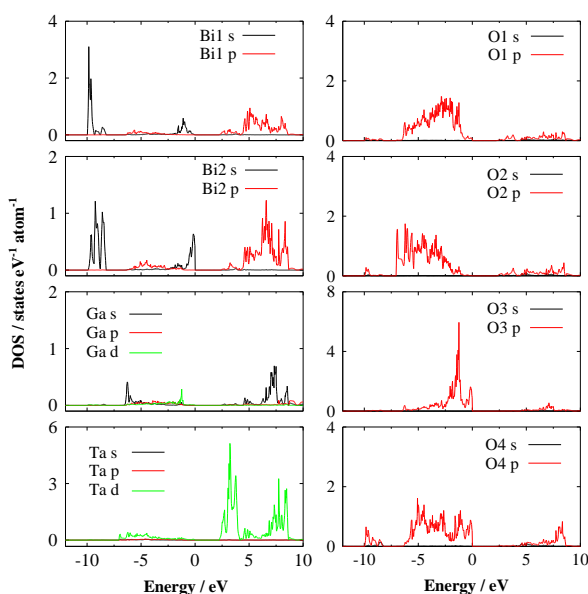
Table 1 結合距離

結合原子			結合距離 / Å
Bi(1)-	O(4)	x2	2.2620
	O(1)	x4	2.5199
	O(2)	x2	2.5199
Bi(2)-	O(4)	x2	2.2620
	O(1)	x4	2.5199
	O(3)	x2	2.5199
Ga-	O(3)	x2	2.0539
	O(1)	x4	2.0539
Ta-	O(2)	x2	2.0539
	O(1)	x4	2.0539

と算出された (m :自由電子の質量)。

Fig. 3 には、 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ 結晶に関する全状態密度とその構成元素ごとの状態密度を示している。価電子帯は、-9.97 から -8.23 eV の下部価電子帯 (Part-I) と -7.09 から 0 eV の上部価電子帯 (Part-II) に区別できる。Part-I の状態は主に Bi1 と Bi2 から構成されており、各酸素原子との間に相互作用が生じている。Part-II は主に O1 ~ O4 の状態に帰属されるが、Bi1, Bi2, Ga 及び Ta との間に状態の重なりが認められる。一方、伝導帯は 2.19 から 4.15 eV (Part-III), 4.20 から 6.08 eV (Part-IV) 及び 6.08 eV 以上 (Part-V) の各領域に分割できる。Part-III は主に Ta の状態から成り立っており、Part-IV では Ta 以外に Bi や O 原子の寄与が確認される。Part-V では、Bi, Ta 及び O の状態に Ga による寄与が加わっている。

$\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ 結晶の化学結合について詳細な知見を得るために、Bi, Ga, Ta, O の各原子軌道に関する状態密度を求めた。その計算結果を Fig. 4 に示す。Part-I の低エネルギー側では Bi1 6s 軌道が支配的であり、Bi1 6s 軌道と O2 及び O4 の 2p 軌道との間に相互作用が見られる。Part-I の高エネルギー側では、Bi2 6s 軌道の状態密度が大きくなっている。Fig. 3 から明らかなように、Bi1 と Bi2 は Part-I のエネルギー領域を除けば、お互いによく似た状態密度を持っている。Part-I における Bi1 と Bi2 の状態密度分布の違いは、Table 1 に示されるように、Bi1 には O1, O2, O4 が配位し、Bi2 には O1, O3, O4 が配位していることに起因する。Part-II は O 2p 軌道が支配的であるが、その状態の分布は酸素原子ごとに異なっている。O2 2p 軌道は、Part-II の中心よりやや下方に状態密度の重心が位置しているのに対して、O1 2p 軌道は中心よりやや上方に状態密度の重心を持つ。O4

Fig. 3 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ の全状態密度及び各原子の状態密度Fig. 4 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ の各軌道ごとの状態密度

2p軌道は、Part-II全体にわたってほぼ均一な密度分布を示す。一方、O3 2p軌道は、O1からO4の中で状態密度の重心が最も高エネルギー側に位置しており、分布の形状もO1, O2, O4とは大きく異なっている。このような酸素原子に見られる状態密度の差異は、Table 1 に示されるように、各酸素原子が占有するサイトの化学的環境（結合

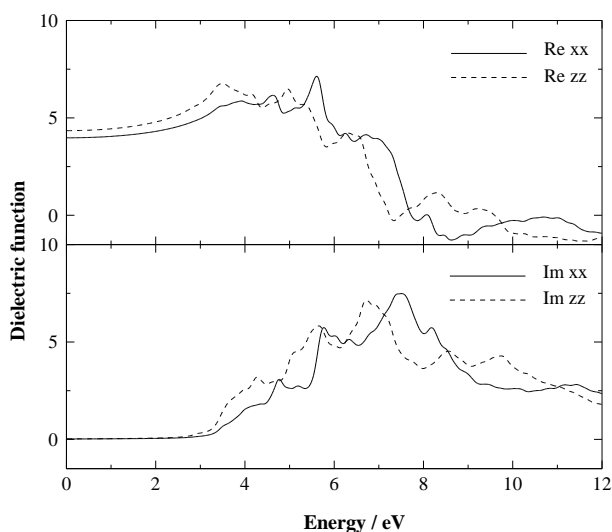


Fig. 5 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ の誘電関数 (実数部 $\epsilon_1(\omega)$ と虚部 $\epsilon_2(\omega)$)

する金属元素種とその配位数, 結合距離)の違いに由来すると考えられる。Part-IIの底付近では、Ga 4s軌道やTa 5d軌道とO2 2p軌道間に相互作用が生じており、Part-IIの頂上付近では不活性電子対効果のため、Bi1とBi2の6s軌道が局在化している。Part-IIIではTa 5d軌道が支配的であり、O1及びO2 2p軌道と相互作用を生じている。Part-IVではBi 6p軌道が優勢であり、Part-VではBi1 6p, Bi2 6p, Ga 4s, Ta 5dが混合して存在している。

Fig. 5には、複素誘電関数の実数部 $\epsilon_1(\omega)$ と虚数部 $\epsilon_2(\omega)$ を示している。本理論計算で使用した結晶モデルが正方晶であるため、 $\epsilon_1(\omega)$ と $\epsilon_2(\omega)$ のテンソル成分は2つの対角成分xx, zzのみがゼロとはならない。実数部 $\epsilon_1(0)$ から屈折率を求めると約 2.0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。 $\epsilon_2(\omega)$ において注目されることは、4.7 eVより小さいエネルギー領域において、xx成分よりもzz成分に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。

4. 結言

本研究では、 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ のモデルセル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、 $\text{Bi}_2\text{GaTaO}_7$ の光学遷移は間接遷移型である。
- 2) 改良型Becke-Johnson交換ポテンシャルを用いると、実験的な光学バンドギャップに匹敵する値が得られる。

- 3) 価電子帯は、下部価電子帯と上部価電子帯に区別され、前者はBi 6s状態が支配し、後者は主にO 2p状態から成り立っている。
- 4) 伝導帯の低エネルギー側はTa 5d状態に支配されており、高エネルギー側はTa以外に、Bi, O, Ga原子の寄与が加わる。
- 5) 複素誘電関数に関する計算から、屈折率は約 2.0, バンドギャップ吸収にはz方向の異方性が現れる。

[References]

- [1] J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, *Angew. Chem.*, **116**, 4563 (2004).
- [2] A. Kudo and S. Hijii, *Chem. Lett.*, **28**, 1103 (1999).
- [3] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 303 (2001).
- [4] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001).
- [5] 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).
- [6] G.A. de Wijs, P.K. de Boer, R.A. de Groot, and G. Kresse, *Phys. Rev. B*, **59**, 2684 (1999).
- [7] W. Junhu, Z. Zhigang, and Y. Jinhua, *J. Alloys. Compd.*, **377**, 248 (2004).
- [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] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401 (2009).
- [10] C. Ambrosch-Draxl, J. Sofo. *Comp. Phys. Comm.*, **175**, 1 (2006).
- [11] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996), *ibid*, **78**, 1396 (1997).

(2013年11月11日 受理)