

# Mn をドーピングした $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ の固体電子構造

小島 大輝・石井 純子・松嶋 茂憲

First-principles band calculation of Mn-doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  supercell  
Hiroki KOJIMA, Junko ISHII, and Shigenori MATSUSHIMA

## Abstract

First-principles band calculations were performed to clarify the effect of Mn addition to  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ . Structural optimization calculations showed that the theoretical lattice parameters and atomic coordinates are in good agreement with experimental values. From first-principles band calculations, the minimum band gap of the  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  unit cell was estimated to be about 3.6 eV, which is similar to the experimental value. When Mn was added to  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , localized levels due to the split Mn 3d states appear in the band gap.

**Key words:**  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}^{5+}$ -doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , 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]。

最も汎用されている青色セラミック顔料は、コバルトブルー( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )である。 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ は優れた青色発色だけでなく合成が容易で、耐熱性と共に酸やアルカリに対する耐久性にも優れている。しかしながら、Co は希少元素で高価であるだけでなく、その有害性が問題視されている。このため、健康、環境保全および経済上の理由から、Co を含まない青色セラミック顔料の開発が急がれている。最近、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ の代替として  $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  が鮮やかな青色を呈することが Smith らによって報告された[2]。残念ながら、In は透明導電性酸化物膜として需要が高く、資源的にも Co よりも希少かつ高価であり、顔料としての実用化は難しい。一方、Guo らは  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  に Mn を添加すると鮮やかな青色が得られることを見出した[3]。

現時点では、発色挙動と密接に関わっている  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  や Mn-doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  の固体電子構造については知見が得られていない。そこで本研究では、 $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  および Mn-doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  の電子構造を明らかにすることを目的とし、第一原理バンド計算を実施した。

## 2. 計算方法

Fig. 1 に  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  の結晶構造を示す。最適化前の  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  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 [4]。最初に、第一原理分子動力学プログラムである CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) プログラムを用いて、 $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  単位格子の格子定数と原子座標を最適化した[5]。この最適化計算では、空間群  $R-3m$  の対称性を維持した。交換相関作用は、一般化密度勾配近似 (generalized gradient approximation, GGA) 法の枠内とした[6, 7]。最適化の収束値は、それぞれ全エネルギーが  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子に働く力が  $3.0 \times 10^{-2}$  eV/Å, 最大変位  $1.0 \times 10^{-3}$  Å, 最大応力  $5.0 \times 10^{-2}$  GPa とした。平面波基底のカットオフ・エネルギーは 340 eV とし、第一ブリルアンゾーンにおける  $k$  点のサンプリングでは  $5 \times 5 \times 2$  の  $k$  点メッシュを用いて 7 つの  $k$  点を選択した。

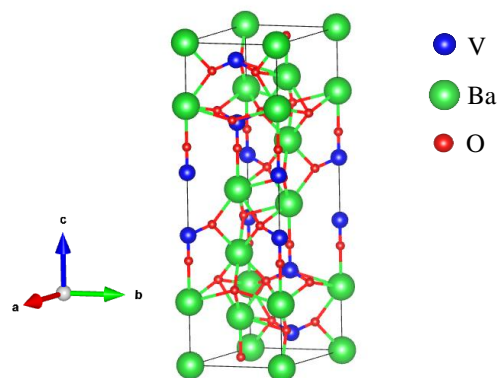


Fig. 1  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  の結晶構造

Mn-doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  スーパーセルは、格子定数と原子座標が最適化された  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  単位格子を  $a, b, c$  軸方向に  $2 \times 2 \times 1$  倍拡張し、一つの V 原子を Mn 原子で交換して構築した。Mn-doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  スーパーセルの構造最適化は、

原子座標のみとした。交換相関相互作用は GGA 法の枠内とし、最適化と収束条件と平面波基底のカットオフ・エネルギーは  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  単位格子と同じとした。なお、第一ブリルアン・ゾーンにおける  $k$  点のサンプリングは  $\Gamma$  点のみとした。

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な FLAPW+*lo* (full-potential linearized augmented plane wave + *local orbital*) 法により行った [8]。基底関数には、マフィン・ティン (Muffin Tin, MT) 領域内の半径関数に球面高調波を乗じた線形結合と格子間領域内の平面波の 2 種類を用いた。MT 球半径は、Ba, V, O の順に 2.50, 1.68, 1.52 a.u., 平面波のカットオフは  $R_{MT} \times K_{max} = 7.0$  とし、 $k$  点の数は 44 点とした。Mn-doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  スーパーセルでは、Ba, Mn, V, O の順に 5.45, 1.76, 1.68, 1.51 a.u., 平面波のカットオフは  $R_{MT} \times K_{max} = 5.0$  とし、 $k$  点数は 16 点とした。

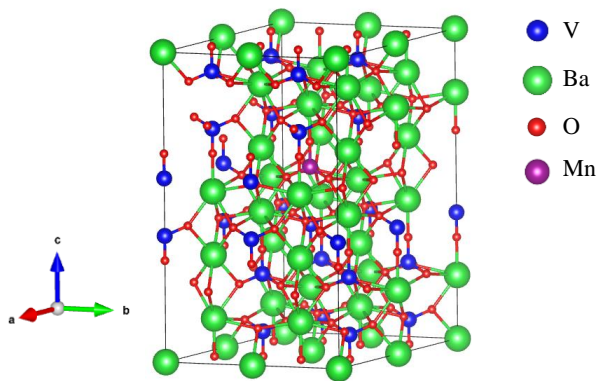


Fig. 2 Mn-doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  スーパーセル

### 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  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  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 5.7843 Å から僅かに増加し 5.9659 Å であった。

Fig. 3 には、 $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  のバンド分散図および  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  に関する全状態密度 (total density of states, TDOS) と  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  を構成する元素ごとの状態密度 (partial DOS, PDOS) を示している。バンドギャップは約 3.6 eV と計算された。この値は、文献で報告された実験値 3.59 eV に近い [3]。バンド分散図の作成では、第一ブリルアン・ゾーン内の対称性の高い点を Seek-path プログラムで調査し [9]、 $\Gamma$ -T-H<sub>2</sub>, H<sub>0</sub>-L- $\Gamma$ -S 点, S<sub>2</sub>-F- $\Gamma$  の 3 つの方向を選択した。価電子帯の最大値は T 点, 伝導帯の最小値は L 点にあることから、 $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  は直接遷移型

ではなく、間接遷移型であると考えることができる。状態密度図から、価電子帯は主に O 2*p* 状態で構成されている。一方、伝導帯下部は V 3*d* 状態で構成され、 $[\text{VO}_4]^{3-}$  多面体による結晶場によって V 3*d* 状態は大きく 2 つのエネルギー状態に分裂していることがわかる。

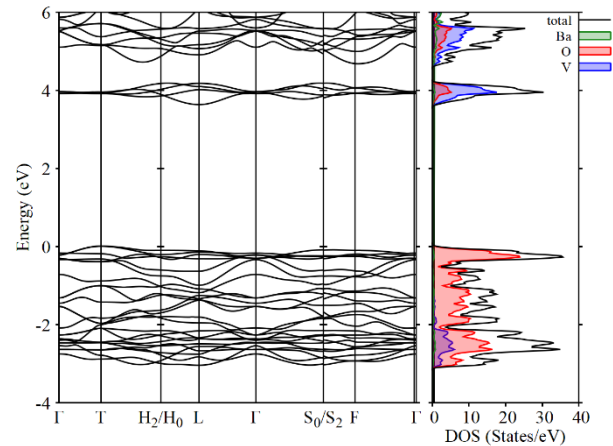


Fig. 3  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  のバンド分散図及び状態密度図

$\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  に Mn を添加すると、Mn は  $\text{V}^{5+}$  と置換されるため  $\text{Mn}^{5+}$  として存在すると考えられる [3]。Fig. 4 から明らかなように、V を Mn で置換すると  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  のバンドギャップ中に局在化した不純物準位が観察され、不純物準位は Mn 3*d* に起因することがわかった。up スピンと down スピンを比較すると、up スピンの方がより down スピンよりも低エネルギー側にピークがあることから、up スピンが多数スピン状態である。また、E = 0 の基準はバンドギャップ中の Mn 3*d* 準位と重なっていること及び価電子帯頂上と Mn 3*d* 準位とのエネルギー差は可視光域の光エネルギーよりも小さいことから、 $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  に Mn を添加すると、Mn 3*d* 状態間の *d-d* 遷移だけでなく、電荷移動型吸収が発現すると考えられる。

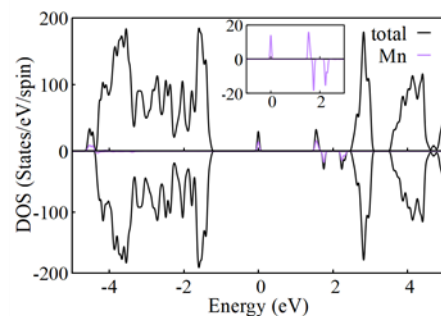


Fig. 4 Mn-doped  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  の全状態密度と Mn に関する部分状態密度

Mn 3d 軌道について詳細な情報を得るために、d 軌道を 5 つの軌道成分  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  に分けて部分状態密度を比較した。Fig. 5 に Mn 3d 軌道ごとの部分状態密度を示す。この図から、 $d_{x^2-y^2}$  軌道と  $d_{xy}$  軌道が同様の状態密度を持ち、 $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道も非常に類似していることがわかる。よって、 $d_{x^2-y^2}$  軌道と  $d_{xy}$  軌道、 $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道がそれぞれ縮退していると考えられる。また、状態密度の大きさを比較すると、 $d_{z^2}$  軌道、 $d_{x^2-y^2}$  と  $d_{xy}$  軌道、 $d_{yz}$  と  $d_{zx}$  軌道の順に高くなっている。

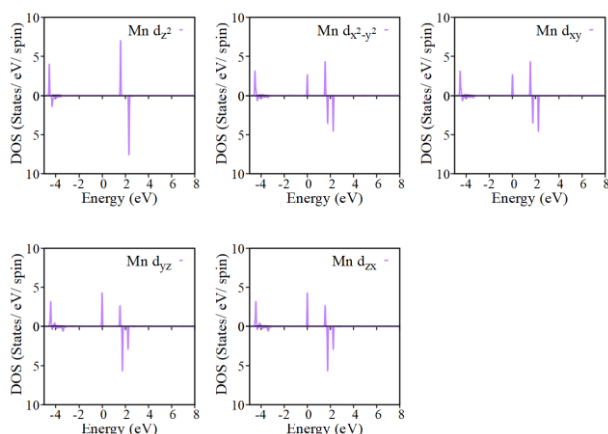


Fig. 5 Mn 3d 軌道ごとの部分状態密度

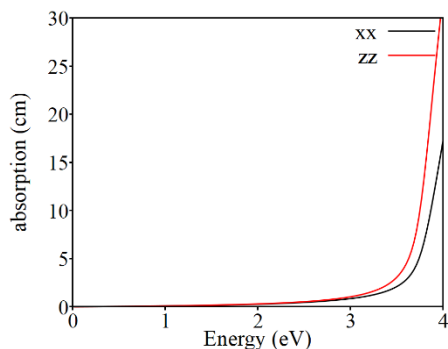


Fig. 6 Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の光吸収係数

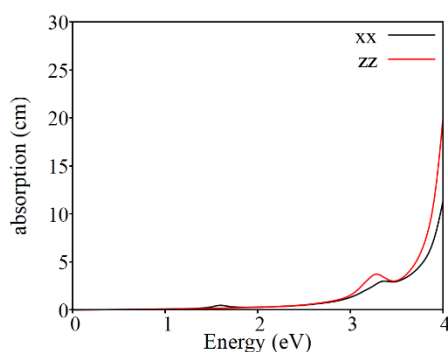


Fig. 7 Mn-doped Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の光吸収係数

Fig. 6 に Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の複素誘電関数、Fig. 7 に Mn-doped Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の複素誘電関数を示す。Mn を添加すると、1.6 eV 付近と 3.3 eV 付近で吸収係数が少し増加していることから、可視光領域の光を吸収できることが確認される。

#### 4. 結言

本研究では、Mn-doped Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 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+lo 法により固体電子構造を調べ、以下の知見を得た。

- 1) Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> のバンドギャップは、GGA 近似の枠内では約 3.6 eV と見積もられる。
- 2) Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の価電子帯は O 2p 状態を主成分とする。一方、伝導帯は V 3d を主成分とし O 2p と混成する。
- 3) Mn<sup>5+</sup> をドーピングすると、Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> のバンドギャップ中に Mn 3d に起因する不純物ピークが出現し、d-d 遷移及び電荷移動型吸収に関与している。

#### [References]

- [1] 増井敏行, 温 都蘇, 今中信人, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **84**, 439-443 (2011).
- [2] A. E. Smith, M. C. Comstock, M. A. Subramanian, *Dyes Pigm.*, **133**, 214-221 (2016).
- [3] Huiling Guo, Long Yuan, Shan Wang, Changmin Hou, *Ceram. Int.*, **50**, 3110-3118 (2024).
- [4] Sacha Fop, James A. Dawson, et al., *Chem. Mater.*, **34**, 8190-8197 (2022).
- [5] 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).
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996); *ibid*, **78**, 1396 (1997).
- [7] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895 (1990).
- [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] Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba, I. Tanaka, *Comp. Mat. Sci.*, **128**, 140-184 (2017).

(2024 年 10 月 19 日 受理)