

倉敷芸術科学大学○小林久芳

平面波基底密度汎関数法を用いて、2, 3のオキシナイトライトの電子構造を計算し、その共通する特徴を調べた。

BaNbO₂N および BaTaO₂N は立法晶型のペロブスカイトであるが、N原子が単位胞のどの位置を占めるかは不明である。計算ではz軸方向のO原子をN原子で置換したモデルを採用した。バンドギャップはほとんど得られない結果となった。これは密度汎関数法がバンドギャップを過小評価する他に、構造最適化を行っていないことが挙げられるが、価電子帯の上端はN原子軌道によるバンドであることから、N原子によりバンドギャップが減少したと推測される。また、O原子に比べてN原子軌道は、Ba原子軌道と混成しやすいことが分かった。これらは、N原子がO原子よりも電気陰性度が小さいことで説明される。

N原子軌道の混ざり易さとは矛盾しないで、全体の電子分布ではイオン結合的な電子配置が当てはまる。また、価電子帯はO原子とN原子の2p軌道から構成され、伝導帯になって、TaやNbの軌道が現れるという図式はここでも共通項として得られた。

完全なナイトライトであるTa₃N₅の電子構造は、より単純で被占軌道は2つのバンドに分かれ、低エネルギー側の軌道は、N2s軌道から、高エネルギー側の軌道はN2p軌道から構成される。Ta原子の寄与は価電子帯には全くなく、伝導帯はTa5d軌道から構成される。バンドギャップは0.65 eVと計算された。