

[目的] 層状ペロブスカイト化合物を中心とした種々の複合酸化物、オキシナイトライドの電子構造を計算し、その統一的理解から実験サイドでの研究のサポートを目指した。

[計算方法・モデル] 平面波基底密度汎関数法を用いることにより、大きな単位胞構造をもつ化合物においても、結晶構造を比較的容易に、そのまま取り扱い、また、多くの化合物を共通の方法・精度で研究することが可能である。本研究ではウルトラソフト・コアポテンシャルを用いて内殻電子を扱った。

表 1 層状ペロブスカイトのバンドギャップ

	計算値 (実験値) eV
$[\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]_8$	2.33 (3.3)
$[\text{CsSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]_8$	2.34 (3.1)
$[\text{CsPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]_8$	0.87(2.8 - 2.7)

[結果・考察] $[\text{CsM}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]_8$ 型層状ペロブスカイト (M=Ca, Sr, Pb) について、バンド構造、バンドギャップ、バンド毎の構成原子軌道を調べた。電子密度解析から O は -2 アニオン、{Ca, Sr, Pb} は +2 カチオン、Nb は +5 カチオン、Cs は +1 カチオンの電子配置を取ることがわかる。Pb 置換体では Pb 原子による共有結合的な性格が期待されるが、イオン結合モデルを指示する計算結果となった。一般に、酸化物の結晶軌道計算ではイオン性が強調される。また、多くの酸化物の計算において、原子価帯は酸素の 2p 軌道から伝導帯は金属原子の d 軌道から構成されることが再確認された。

Pb 置換体の特徴は原子価帯の頂上付近の 16 軌道に Pb の寄与の大きい軌道が現れて、これがバンドギャップを大きく減少 (0.87 eV) させたことである (この計算値そのものは誇張されている)。ちなみに、これらの 16 軌道を除いた仮想的なバンドギャップは、2.49 eV となり、無置換体の 2.33 eV、Sr 置換体の 2.34 eV に近い値となる。この方法でバンドギャップを制御する可能性が示唆された。