分子軌道計算による NbO₆ 八面体の連結様式が電子状態に及ぼす影響評価 Molecular Orbital Study on the Influence of Connection Form on the Electronic States of NbO₆ Octahedral Units

香川高專¹, 岡山大学² 〇桟敷 剛¹, 紅野 安彦², 難波 徳郎², 岡野 寬¹

Kagawa-NCT¹, Okayama Univ.², OGo Sajiki¹, Yasuhiko Benino², Tokuro Nanba², Hiroshi Okano¹ E-mail: sajiki@t.kagawa-nct.ac.jp

<u>1. 緒言</u>

我々はこれまでに酸化ニオブ(NbO_x)ナノアイランド を用いた光電変換素子を開発した¹⁾. さらに,分子軌道 計算によりNbO₆正八面体構造の電子状態を解析し,光 電変換は主に配位子のO²⁻からNb⁵⁺へのLMCT遷移に伴 うUV光の吸収によって発現していることが示唆された ²⁾. しかし,NbO_xナノアイランドは非晶質であり,NbO₆ 八面体は頂点共有以外にも稜共有など,多様な連結様式 を有していると考えられる。そこで本研究では,分子軌 道計算によりNbO₆の連結様式が電子状態に与える影響 を調べた.

2. クラスターモデルの作製

分子軌道計算はDV-X α法により行った.計算に用い たクラスターモデルをFig.1に示す.NbO₆正八面体(a)を 基本ユニットとし,頂点共有(b),(c),稜共有(d),(e),頂 点共有(b)と稜共有(d)を組み合わせたクラスターモデル (f)を作製した.Nb-O間距離は八面体構造を有する五酸 化ニオブ結晶³⁰の平均値の2.01857Åとした.

3. 結果と考察

Fig.2に計算で得られた状態密度を示す.ここでは HOMOを0eVに揃えている.孤立したクラスター(a)では O2pのt1g軌道がHOMOに,配位子場分裂を起こした Nb4dのt2g軌道がLUMOとなっている.各準位が0.1eVの 幅で広がりを持つと仮定すると,band gap(以下gap)は3.9 eVとなる.

次に頂点共有について述べる. すべて頂点共有の(c) では(a)とほぼ同様のDOSが得られた. 非架橋酸素を含む (b)では, Jahn-Teller効果によると考えられる準位の分裂 が認められる. (b)(c)共に, 5eV付近のNb4d軌道の下方, 2-4eVの領域にNb4dとO2pの小さな準位が認められる. これにより,実効的なgapが小さくなると言える.

次に稜共有について述べる.(d)は価電子帯のO2p軌道 が多くの準位に分裂しているのに対して,伝導帯は大き な3つのNb4d軌道が見られる,比較的シンプルな構成に なっている.非架橋酸素が無い(e)はまったく異なる構成 に見えるが,-7.7eV付近のO2pが(d)のHOMOのO2pに対 応すると考えられる.DOSを高エネルギー方向にシフト させて考えると,伝導帯側のNb4d軌道が複雑に分裂し たと考えることができる.-0.6,-3eVにNb4dの寄与の高 い被占準位が見られるが,稜共有により本来空であるは ずのNb4d軌道に電子が流れ込んだことが示唆される.

頂点共有と稜共有の双方を含む(f)についても, -4.3eV が本来のO2pの孤立電子対の軌道と考えると,本来の HOMO(O2p)とLUMO(Nb4d)ギャップ内にNb4dやO2pの 被占準位が生成したと考えることができる.

これらの結果から、稜共有により、頂点共有のみの場 合のHOMO-LUMOギャップ中にNb4dやO2pによる被占 準位が生成することが示唆された.しかし、ギャップ内 の準位は状態密度が低いため、これらの準位を介した光 吸収は弱いと考えられ、O2p→Nb4dのLMCT遷移に伴う 光吸収強度が高いと考えられる.実際に大きなバンドギ ャップを持つ結晶は頂点共有で構成されているNbO₆八 面体が多く存在する³. 当日は、実際の酸化ニオブの結晶で構成されるクラス ターモデルを作製し、正八面体構造との比較を行い、 Tauc plotから得られるgapの値と計算から得られるgapの 値の比較を行うことにより、非晶質酸化ニオブの構造に ついて考察する.

参考文献

- 1) 桟敷剛, 岡野寛: 2012 年春季応用物理学会学術講演会予稿集 15a-GP3-29
- 2) 桟敷剛, 岡野寛, 難波徳郎, 紅野安彦: 2012 年秋季応用物理学会 学術講演会予稿集 11a-PA1-16
- 3) M.A. Aegerter / Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 401-422







19.2. Electronic density of states of the central NbO₆ unit in the cluster models shown in Fig.1.