

酸化物結晶およびガラスの電子状態の解明

- DV-X α 分子軌道計算と XPS の実測 -

環 10-437 間野晶子

1. 緒言

ガラスには様々な特性（透明性・安定性・成形加工性・光学特性等）がある。その特性を活かし、光学カメラレンズ・重金属の埋め込み・光メモリー・光ファイバーアンプ等様々な機能性材料として実用化されている。物質の電気的、磁氣的、光学的性質は主にその電子状態によって特徴付けられており、電子状態を解析することにより諸物性の発現機構を解明することができる。機能性材料の設計指針としても活用可能であり、学術面のみならず実用面においても意義深いと言える。ガラスの電子状態を解析する事は新たな高機能性ガラスの開発にも繋がると考える。

また、ガラスはその組成を連続的に変化させる事が出来るという特有の利点を持っており、組成変化に対する電子状態（結合状態）の変化を系統的に観察する事も出来る為、電子挙動の理解を深める上で非常に有用な材料系であると言える。

本研究ではアルカリホウ酸塩系ガラスに着目した。ホウ酸塩系ではアルカリ酸化物の添加に伴って配位数や構造に変化が生じるとされている。今回は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (diborate) 結晶及びガラスの電子状態の解析を分子軌道計算により行った。

分子軌道計算を行うためには原子位置を与える必要がある。ガラス中の原子位置を厳密に定める事は不可能であるが、 $10\text{\AA}$ 程度の中距離域においては同組成のガラスと結晶は類似の構造を有していると言われている。電子状態は短距離構造を主に反映するので、ガラスと結晶の電子状態も類似していると考えられる。

そこでまず同組成のガラスと結晶を作成し、X線光電子分光法(XPS)により電子状態の類似性を確認した。その後、結晶構造を参考にクラスターモデルを作成し分子軌道計算を行った。

2. 実験

2-1 ガラス試料及び結晶試料の作成

ガラスと結晶両方が存在する組成の中から $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (diborate) を選択した。

ガラス試料作成: 溶融急冷法

結晶試料作成: ガラス試料を熱処理(600 - 2時間)

DTA 測定により決定したガラス転移点より少し高温に熱処理温度を設定した。熱の伝わり方を均等にす為アルミナの蓋でガラス試料を覆い、2時間保持で単相の結晶を得た。XRD により $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の生成を確認した。

2-2 XPS 測定

測定には Fisons Instruments 製 s-Probe ESCA (SSX-100s)を用い、帯電中和銃、Ni メッシュスクリ

ーンで帯電制御を行った。ガラス試料は超真空 ($\sim 3 \times 10^{-9}\text{Torr}$) 中で破断した新鮮表面を測定した。結晶試料は破断が困難な為粉体にして Ar エッチングにより表面の不純物を除去した後測定した。

2.3 分子軌道計算と電子状態解析

電子状態解析には DV-X α クラスター分子軌道計算を用いた。基底関数にはスレーター型関数を用い、一電子近似により非経験的に第一原理計算を行う。

クラスターの周辺には形式電荷 ($\text{Li}:+1$, $\text{B}:+3$, $\text{O}:-2$) を周期的に配置することでマーデルングポテンシャルを作り結合の終端効果を抑制した。

計算と解析の流れを次に示す。

結晶構造を参考にクラスターモデルを作成

分子軌道計算の実行

クラスターモデル及び計算方法の妥当性の評価
(計算結果を実測データと比較)

電子状態の解析

一連の手順の中で一番重要なのは と である。なぜなら の解析を行うには計算結果が実験事実を再現している事が大前提だからである。本研究ではまずこの部分について検討を行った。

3. 結果と考察

3-1 XPS 測定結果

XPS 測定の結果を Fig.1 に示す。価電子帯スペクトルにおいてガラスと結晶にはスペクトルに殆ど違いがないことが確認された。これより両者の電子状態は同じであり、結晶構造を参考に構築したクラスターモデルの分子軌道計算により、ガラスと結晶の双方の電子状態を議論することが可能と言える。

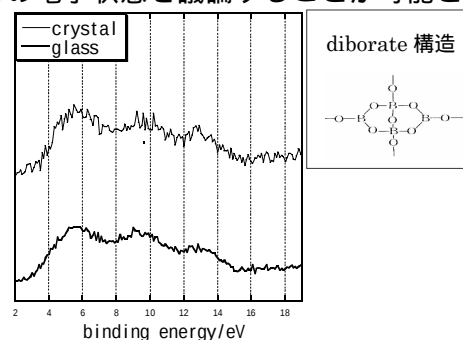
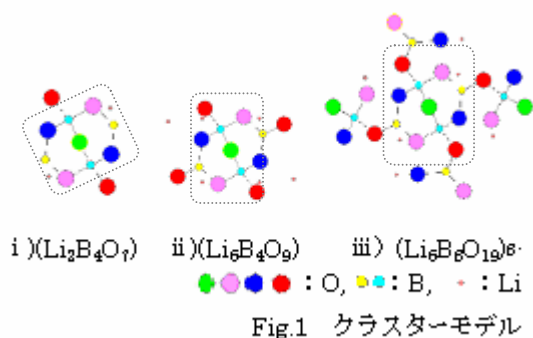


Fig.1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスと結晶の価電子帯光電子スペクトル

3-2 クラスターサイズの検討

クラスターモデルは $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶から切り出したものを用いたがクラスターの末端は本来あるべき結合が欠如している。マーデルングポテンシャルにより結合の終端効果を抑制しているものの、終端効果の影響を検討する為、異なるサイズのクラス

ターモデルについて比較した。用いたクラスターモデルを Fig.2 に示す。ここでクラスター切り出しの際、対称性、配位環境、組成比に注意した。



計算により求めた価電子帯光電子スペクトルを実測スペクトルと共に Fig.3(a)に示す。ここで計算スペクトルは Fig.4 に示すような各原子軌道の状態密度に光電子放出確率を掛けることにより求めた。どのクラスターも良い再現性を示さなかったが、結果が原子数により大きく異なる事から、クラスターの表面部にある原子は言わば剥き出しの状態なので正しい結果が得られていないのではないかと考えた。そこで各クラスターで Fig.2 の破線で囲った範囲の原子に関する計算結果を抽出し、同様にスペクトルを計算し直した。これによりピーク形状は大きく変化し、Fig.3(b)のような結果を得た。特に (i) のクラスターでは実測スペクトルの右下がりの形状を非常によく再現していることがわかる。

以上のことから考察すると、DV - $X\alpha$ 分子軌道計算においては、本来あるべき最近接原子をクラスター中に全て含むような原子については実際の電子状態が良好に再現されていると考えられる。今回の一連の検討によって、今後どの組成・構造においてもクラスターモデルを設計する際の指針を得る事が出来た。即ち、全てのサイトの原子とその原子に配位する原子を加えてクラスターを構築し、計算結果は内部原子のみで評価すれば良い事が見出せた。

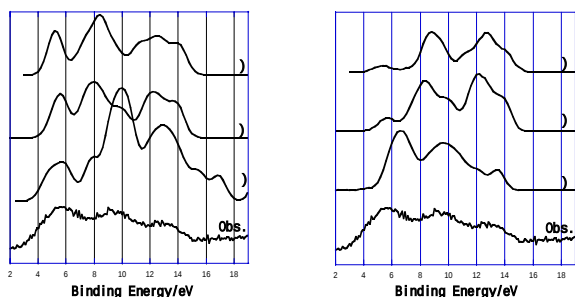


Fig.3 計算価電子帯光電子スペクトルと実測スペクトル。(a)すべての原子の寄与、(b)一部の寄与

3-3 電子状態の解析

上記の結果から (i) のクラスターを用いて電子状態解析を行った。HOMO を 0 eV に設定した価電子帯・伝導帯の状態密度(DOS)を Fig.4 に示す。状態密

度とはあるエネルギー幅に含まれる準位の数とそのエネルギー幅で割ったものである。尚、(i) のクラスターでは内部に位置する Li が存在しない為 Li を中心に配したクラスターについて別に計算した。ここで、B3 は 3 配位ホウ素、B4 は 4 配位ホウ素を表し、例えば B3-O-B4 は B3 と B4 に結合している酸素を表している。

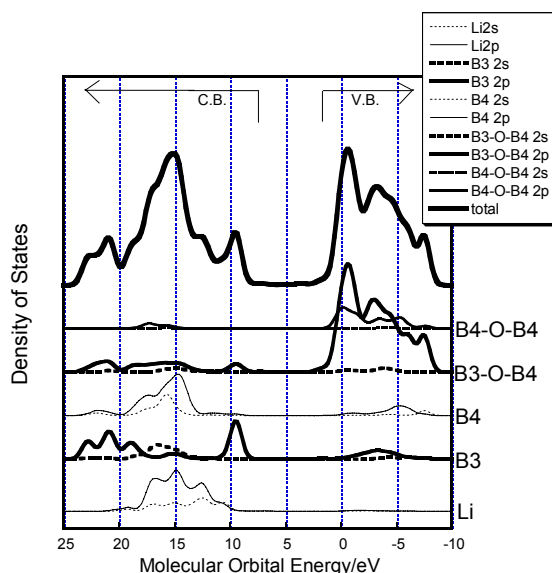


Fig.4 状態密度

0 eV を境に低エネルギー側が価電子帯、高エネルギー側が伝導帯である。価電子帯は O2p 軌道が大部分を占めている。伝導帯は Li, B 2p 軌道と弱冠の Li, B 2s, O2p 軌道で構成されている事が読み取れる。

又 Fig.5 に B3-O 結合における π 軌道面の波動関数を表す。この波動関数のエネルギー準位は Fig.4 における 9eV 付近の LUMO に対応し、B3 2p 軌道が約 60% を占める。これにより伝導帯の B3 2p 軌道が σ 軌道でなく π 軌道である事、更に B3 2p と B3-O-B4 2p 軌道は反結合性である事も分かった。

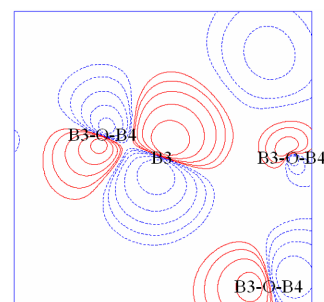


Fig.5 B3 π 軌道面の波動関数

4. 総括

- ・ 近接している原子が全て揃っているような原子については、計算結果は妥当である。
- ・ 状態密度分布による電子状態解析から Li 含有 diborate 結晶及びガラスの伝導帯の分子軌道成分と結合状態について解析する事が出来た。

ref. 萩原達也：岡山大学修士学位論文 (2001)
赤坂啓司：岡山大学修士学位論文 (2002)