

## GGA+U法による $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ に関する固体電子構造解析

二宮 翔・小袋 由貴\*・松嶋茂憲・中村裕之・新井 正男\*\*・小林 健吉郎\*\*\*

First-principles energy band calculation of  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  crystal using GGA+U method

Kakeru NINOMIYA, Yuki OBUKURO\*, Shigenori MATSUSHIMA,

Hiroyuki NAKAMURA, Masao Arai\*\*, and Kenkichiro Kobayashi\*\*\*

### Abstract

The electronic structure of antiferromagnetic  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  was calculated using the generalized gradient approximation (GGA) considering on-site Coulomb interaction between d electrons (GGA+U). Among three kinds of the antiferromagnetic spin orderings, which are type A, type C, and type G, we found that type A is the most stable energetically. Considering U-correction to Fe 3d orbital, the minimum band gap of  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  is well reproduced the experimental value. The lower conduction band consists of Nb 4d and O 2p states. The upper conduction band has admixed states of Fe 3d, Sr 4d, Nb 4d, and O 2p. On the other hand, the lower VB is constructed from Fe 3d and O 2p states, and the upper VB is mainly composed of O 2p states, well hybridizing with Fe 3d states. The valence band maximum (VBM) is almost located at the T-point and the conduction band minimum (CBM) at the  $\Gamma$ -point, suggesting that type A has an indirect energy gap. Furthermore, the magnetic moment at Fe sites is calculated to be  $4.32 \mu_B$ , which is close to experimental value than that of the GGA calculation.

*Key words:*  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ , Ab initio calculation, Energy band, Magnetic properties

### 1. 緒言

二重ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  は、磁性材料として注目され、その磁気的性質が詳しく調べられてきた [1, 2]。磁気測定や Mössbauer 測定から、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンが反強磁性スピン配列を持つことが明らかにされた。最近では、燃料電池の電極材料や可視光応答型光触媒材料として注目されている [3]。これらの物性を本質的に理解するためには、価電子帯から伝導帯にわたる固体電子構造を明らかにしなければならない。しかしながら、 $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  に関しては詳細な固体電子構造が明らかにされていない。

本研究では、3 種類の反強磁性スピン配列について考察し、それらの全エネルギーの比較から、最も安定なスピン配列構造を見出した。さらに、Fe 3d 電子間の相互作用を取り入れた第一原理バンド計算を実施することにより、理論的な磁気モーメントの値を求めた。

### 2. 計算方法

$\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  に関する理論計算では、文献で報告された格子定数と原子座標を用いた [1]。局所スピン密度近似 (LSDA) 法や一般化密度勾配法 (GGA 法) の枠内では、d 電子や f 電子のような局在電子を含む系を正確に

取り扱うことができない。よって本計算では、d 電子間の Coulomb 相互作用を半経験的に取り入れた (GGA+U 法) [4]。第一原理エネルギーバンド計算は、最も精度の高い FLAPW 法で実施した [5]。FLAPW 法では、一電子の感じる結晶ポテンシャルを Muffin Tin (MT) 球と呼ばれる原子核を中心とした球形領域と格子間領域に分割して計算を進める。基底関数には、MT 球内において原子状波動関数、格子間領域では平面波を用いた。MT 半径 ( $R_{MT}$ ) は Sr, Nb, Fe, O に関してそれぞれ 2.40, 1.91, 1.91, 1.70 a.u. とし、平面波のカットオフは  $R_{MT} \cdot K_{max} = 7.0$  (平面波数 2100 に相当) とした。状態密度に対する計算では、第一ブリルアン・ゾーン (Brillouin zone, BZ) 内において 72 の k 点を選択した。

### 3. 結果及び考察

Fig. 1 には、 $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  の結晶構造を示す。結晶系は斜方晶で空間群  $Pnma$  (No. 62) に分類され、格子定数は  $a=5.6082$ ,  $b=7.9642$ ,  $c=5.6084$  Å である [1]。Sr 原子は Wyckoff 位置 4c, Fe と Nb 原子は Wyckoff 位置 4b, O 原子は Wyckoff 4c と 8d 位置を占有する (Table 1)。ここで注意しなければならない点は、Fe と Nb 原子が Wyckoff 位置 4b

\*九州工業大学大学院

\*\*物質材料機構, \*\*\*静岡大学大学院

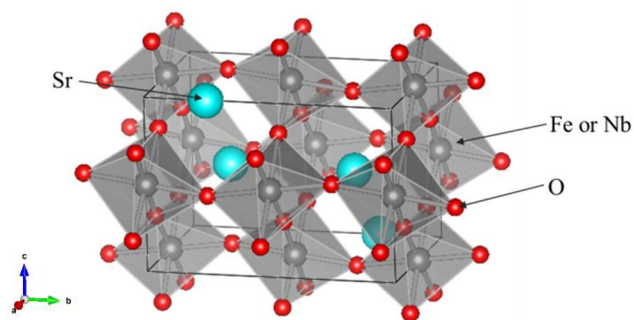
Fig. 1  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ の構造

Table 1 結晶学データ

Atom	Position	x	y	z	occupancy
$\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ space group $Pnma$ (No. 62)					
$a = 5.6082(9) \text{ \AA}$ , $b = 7.9642(1) \text{ \AA}$ , $c = 5.6084(9) \text{ \AA}$					
Sr	4c	-0.002	0.25	-0.003	1
Fe, Nb	4b	0	0	0.5	0.5
O(1)	4c	0.506	0.25	0.048	1
O(2)	8d	0.259	0.508	0.243	1

を無秩序に占有することである。本計算では、Blöchによる周期的境界条件を満足するために、Fe及びNbの占有位置を固定した。

最初に、3種類の反強磁性スピン配列A, C, Gに関するGGA計算を行い、それらの全エネルギーを比較した。Table 2に示すように、A型とC型及びA型とG型の全エネルギー差はいずれも負となった。このことは、C型やG型と比較して、A型が最もエネルギー的に安定な反強磁性スピン配列であることを示している。この結果は、文献で報告された結果とよく一致する。GGA+U計算においても同様の結果が得られた。それ故、以下ではA型のスピン配列に関するエネルギーバンド計算を実施した。反強磁性スピン配列を考慮すると、等価でない2種類ずつのSr, Fe, Nb原子を生じ、O原子は6種類となる。

GGA+U計算では、まずFe3d電子間の有効クーロン相互作用(+ $U_{\text{eff}}$ の大きさ)を見積もるために、クーロン相互作用と理論的なバンドギャップとの関係を半経験的に調べた。Fig. 2にその結果を示す。 $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ の光学的バンドギャップ(2.06 eV)は、 $U_{\text{eff}}$ の値が9.5 eVのとき再現されることがわかった。それ故、以下ではこの値を用いて第一原理計算を実施した。

Table 2 全エネルギーの比較

Total energy difference (eV / atom)	
$E_A - E_C$	-0.00358397
$E_A - E_G$	-0.00352780

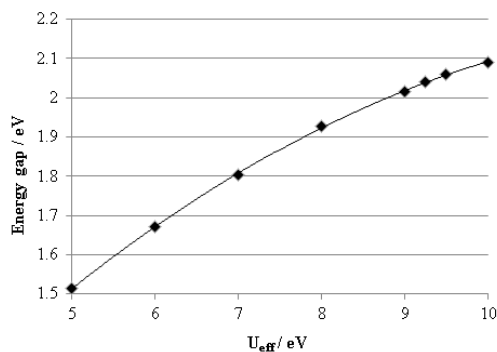
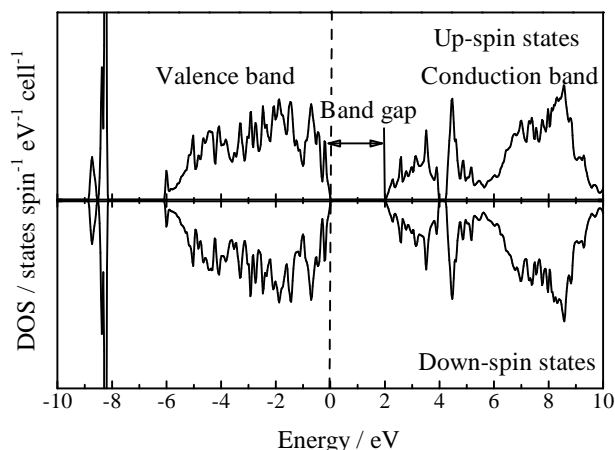
Fig. 2  $U_{\text{eff}}$ と $E_g$ の関係Fig. 3  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ のアップスピン及びダウンスピンにおける全状態密度

Fig. 3には、GGA+U計算から得られたA型スピン配列に関するup-spin及びdown-spinの状態密度(DOS)を示している。エネルギー軸の原点は、価電子帯の頂上をゼロとした。反強磁性状態では、Fe1とFe2のup-spin状態がFe2とFe1のdown-spin状態に等しいことに注意しなければならない。同様の関係性は、Nb1, Nb2, O1, O2, O3, O4, O5, O6についても確認される。伝導帯の状態密度は、2.0~4.0 eVと4.2 eV以上の2つのエネルギー領域に大まかに分割できる。前者は、Nb 4dとO 2p間の相互作用による寄与である。後者は、さらに4.2~5.8 eVと5.8 eV以上のエネルギー領域から成り立っており、5.8 eV以下ではFe2の3d特性が支配的であり、それ以上では、Sr 4d, Nb 4d, O 2p状態が混合している。一方、価電子帯は、-8.9~-8.1 eVと-6.1~0 eVの2つのエネルギー領域に状態密度が現

れている。前者は、Fe1 3d状態が支配的であり、O 2p状態との相互作用が認められる。後者は、O 2p状態が支配的であり、Nb 4d状態とよく混成している。なお、本計算では、Fe 4s/4p, Sr 4s/4p, Nb 5s/5pとO 2sは、価電子帯の状態密度にはほとんど寄与しないので割愛した。

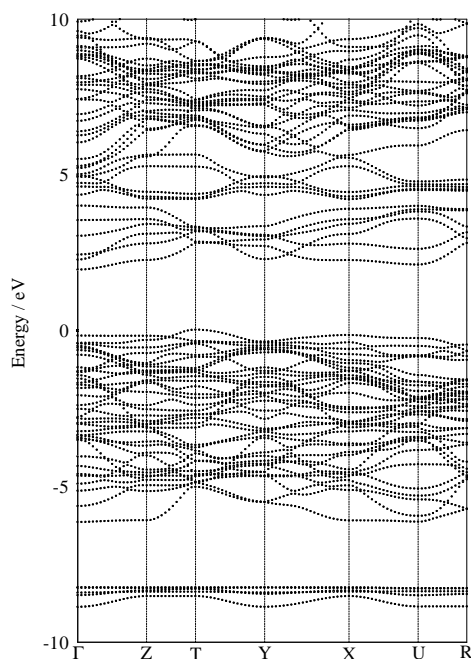


Fig. 4 Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>のエネルギーバンド

Fig. 4は、A型スピン配列のup-spin状態に関するセルフコンシステントなエネルギーバンド構造である。そのバンド構造は、単純斜方晶のブラベー格子に関する第一ブリルアンゾーンの対称線に沿ってプロットされた。図から明らかなように、価電子帯の頂上はT点に位置し、伝導帯の底はΓ点に見られる。このことは、A型のSr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>は間接遷移型の物質であることを示しており、最小のバンドギャップは2.1 eVと見積もられる。これに対して、GGA計算ではエネルギーギャップの存在しない金属状態が現われた。これは、Fe 3d電子間のクーロン相互作用を考慮していないためである。即ち、Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>の光学のバンドギャップがGGA+U計算によって再現されるのは、Fe3d電子間のクーロン相互作用を取り込むことによって、Fe 3d電子の占有状態と非占有状態間の分裂が大きくなったためと考えられる。

Table 3には、GGA+U及びGGA計算から得られたSr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>の各原子に関する磁気モーメントを示している。実験値と比較して、GGA計算から見積もられるFeの磁気モーメントは小さく、しかもFe1とFe2では磁気モーメントの絶対値が一致していない。酸素原子についても磁気モーメントが観察されるが、これはFe 3d軌道とO

2p軌道間の強い混成が原因と考えられる。また、反強磁性体では格子間領域の磁気モーメントがゼロになるはずであるが、GGA計算ではゼロとならなかった。これに対して、GGA+U計算では、Fe原子に関する磁気モーメントの値が実験値に近づいており、Fe1とFe2における磁気モーメントの絶対値も一致することがわかった。また、格子間領域に残留した磁気モーメントの値も正しくゼロに収束した。

Table 3 Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>の各原子に関する磁気モーメント

	GGA	GGA+U	実験値[1]
Sr(1)	0.00002	0.00000	
Sr(2)	0.00002	0.00000	
Fe(1)	3.72619	4.31884	5.59
Fe(2)	-3.72962	-4.31884	-5.59
Nb(1)	0.03152	0.02165	
Nb(2)	-0.03080	-0.02165	
O(1)	-0.00054	0.00000	
O(2)	0.00001	0.00000	
O(3)	-0.09960	-0.06522	
O(4)	-0.08817	-0.05514	
O(5)	0.08782	0.05514	
O(6)	0.09927	0.06522	
Interstitial	0.00108	0.00000	
Total	-0.00402	0.00000	0

#### 4. 結言

本研究では、Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>のモデルセルに関して第一原理エネルギーバンド計算を実施し、以下の知見を得た。

- 1) A型反強磁性スピン配列が最安定構造である。
- 2) GGA法では再現できなかったバンドギャップや反強磁性電子構造がGGA+U法を用いる事により再現することができた。
- 3) 実験値のE<sub>g</sub> = 2.06 eVを再現するU<sub>eff</sub>は9.5 eVである。
- 4) 価電子帯上部は O 2p により、伝導帯下端はNb 4dとO 2pとが混成している。
- 5) エネルギーバンド図から、Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>の光学遷移は間接遷移型である。

#### [References]

- [1] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **154**, 591 (2000)
- [2] N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran,

- V. Sankaranarayanan, R. Gross, M. S. Ramachandra Rao, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7528 (2004)
- [3] E. D. Jeong, S. M. Yu, J. Y. Yoon, J. S. Bae, C. R. Cho, K. T. Lim, Rekha Dom, P. H. Borse, H. G. Kim, *J. Ceram Process Res.*, **13**, 305 (2012)
- [4] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 767 (1997)
- [5] 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.

(2014年11月10日受理)