

第一原理計算及び分子軌道計算によるイプシロン酸化鉄の電子構造の解明
(東大院・理¹、CREST²) 吉清まりえ¹, 山田佳奈¹, 生井飛鳥¹, 大越慎一^{1,2}

Study of the electronic structure of epsilon-iron oxide by first-principles calculation
and molecular orbital calculation

(The Univ. of Tokyo,¹ CREST²) Marie Yoshikiyo¹, Kana Yamada¹, Asuka Namai¹,
Shin-ichi Ohkoshi^{1,2}

【序】酸化鉄 Fe_2O_3 には四種類の相(α 相、 γ 相、 β 相、 ε 相)が知られている[1]。その中のイプシロン酸化鉄($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)は希少な相であるが、近年、室温で 20 kOe という金属酸化物では最大の保磁力を示すことが見出された。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の巨大保磁力が見出されるまでは、酸化物として最大の保磁力は $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の 6 kOe であり、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の保磁力はその 3 倍を上回っている。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はその非常に強い磁気異方性により、182 GHz という高周波領域においてゼロ磁場強磁性共鳴による電磁波吸収を示す。また、100 K 付近においてスピン再配列現象を示すこともわかっている。しかし、その強い磁気異方性の起源は明らかにされていなかった。本研究では、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電子状態を理論計算により初めて検討し、その磁気異方性の起源について解明を進めたので、報告する[2]。

【計算】第一原理計算(周期構造計算)と分子軌道計算(クラスター計算)の二種類の理論計算をおこなった。第一原理計算では、Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP)を用いて、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造(図 1)をもとに固体状態の計算を行った。なお、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は磁性体であるため、スピンを考慮した条件を用いた。一方、分子軌道計算では Discrete-Variational (DV)-X α を用い、四種類ある Fe サイト(Fe_A 、 Fe_B 、 Fe_C 、 Fe_D)のそれぞれについて、その配位環境を考慮した計算を行った。六配位の Fe_A 、 Fe_B 、 Fe_C については FeO_6 クラスタとして、四配位の Fe_D については FeO_4 クラスタとして取り出し、その分子軌道を調べた。

【結果と考察】第一原理計算から得られた状態密度では、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の価電子帯が酸素の 2p、伝導帯が鉄の 3d となっており、Fe3d バンドが大きく分裂した電荷移動型の絶縁体であ

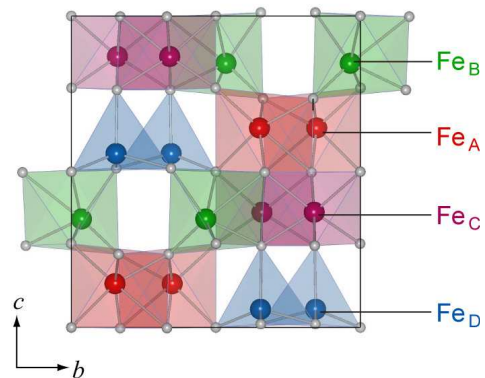


図 1. $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造。

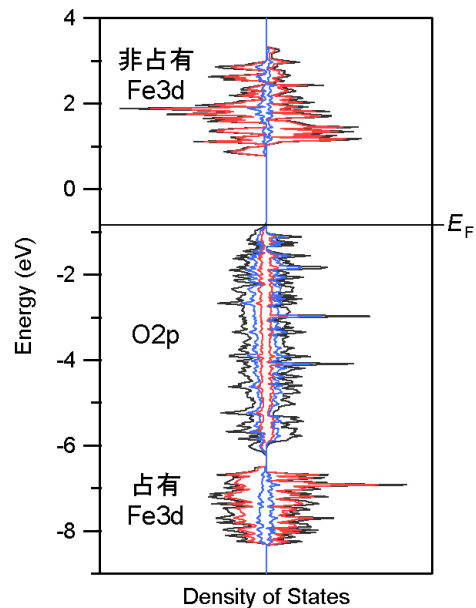


図 2. 第一原理計算により得られた $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の状態密度図。

ることが明らかになった(図2)。バンドギャップは約 1.6 eV であり、バンド分散図からは、間接遷移型のギャップであることが示唆された(図3)。また、スピン状態を調べるために、様々なスピン配置での計算を行った。その結果、 $(\text{Fe}_A, \text{Fe}_B, \text{Fe}_C, \text{Fe}_D) = (\beta, \alpha, \alpha, \beta)$ というフェリ磁性のスピン配置が最もエネルギー的に安定であり、これまでに報告されている結果とも一致した[3]。

ここで、磁気軌道を形成している Fe3d バンドに着目し、その電荷密度分布を調べた。その結果、Fe3d と O2p との間に強い混成が観察された(図4 上、左下)。一方、各 Fe サイト周りの配位環境を考慮した分子軌道計算からも Fe イオンと O イオンの間に強い混成が見られ(図4 右下)、その混成は Fe イオン周りの歪みが大きいほど強くなっていることが分かった。配位構造が大きく歪んだ Fe_B サイトで最も強く混成しており、Fe の軌道に対して約 20% も O の寄与があった。

通常、Fe イオンの電子配置は半閉殻の Fe³⁺(d⁵) であり、軌道角運動量 L はゼロである。しかし、第一原理計算及び分子軌道計算の双方から観察された Fe3d と O2p 間の混成により O イオンから Fe イオンへの電荷移動が誘起され、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe イオンの電子配置は d^{5+q} (q は移動した部分電荷) となっていることが推測される。したがって、O イオンから Fe イオンへの電荷移動により L が生じることで、スピン-軌道相互作用を通じて磁気異方性が誘起され、それが $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が示す巨大保磁力の起源の一つであることが示唆された。

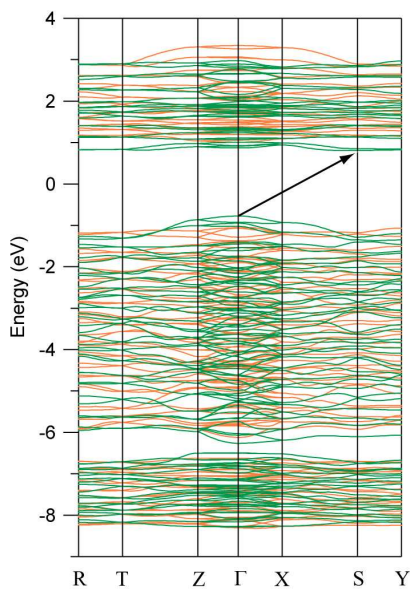


図3. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のバンド分散図。
3つのバンドはそれぞれ下から
占有 Fe3d、O2p、非占有 Fe3d。

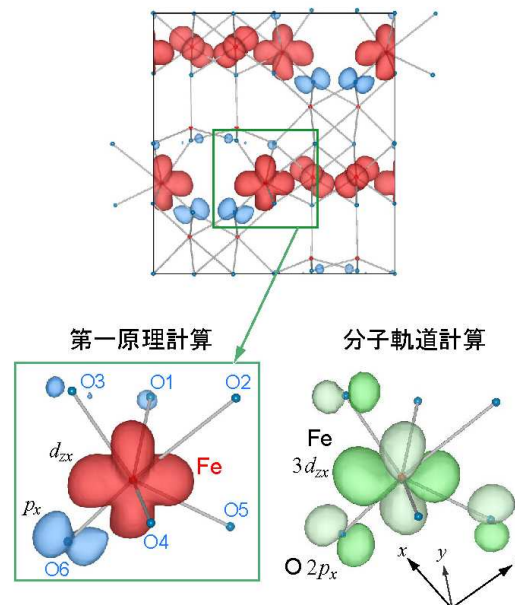


図4. 第一原理計算により得られた $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電荷密度分布および分子軌道計算から得られた Fe サイト周りの分子軌道。

- [1] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18299 (2009).
 [2] M. Yoshikiyo, K. Yamada, A. Namai, S. Ohkoshi, *J. Phys. Chem. C.*, 116, 8688 (2012).
 [3] J. Tucek, S. Ohkoshi, R. Zboril, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 253108 (2011).