

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560614

研究課題名(和文) フルホイスラー合金の電子構造・磁性に及ぼす構造欠陥効果の第一原理計算

研究課題名(英文) AB-INITIO CALCULATIONS FOR DEFFECT EFFECT OF ELECTRONIC AND MAGNETIC STRUCTURES OF HEUSLER ALLOYS

研究代表者

星野 敏春 (HOSHINO TOSHIHARU)

静岡大学・創造科学技術大学院・教授

研究者番号：70157014

研究成果の概要(和文)：

Co_2MnZ ($Z=\text{Na-S}$), Ni_2MnAl , Ru_2MnSi の完全結晶とその格子欠陥系の第一原理計算を行い、これらの合金の磁性についての実験結果とバンド計算結果の違いを格子欠陥効果で統一的に説明した。また、我々の提案している「全エネルギーの実空間クラスター展開法」の精度とその収束性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Using ab-initio calculations for Co_2MnZ ($Z=\text{Na-S}$), Ni_2MnAl , and Ru_2MnSi with and without defects, we discussed how to understand the discrepancies between the band calculation and experimental results. We also examined the accuracy of our cluster expansion for total energies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

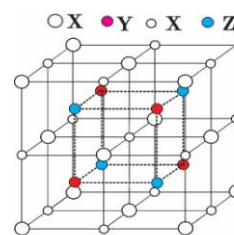
研究代表者の専門分野：物性理論、第一原理計算

科研費の分科・細目：材料工学、金属物性

キーワード：ホイスラー合金、第一原理計算、密度汎関数法、一般化密度勾配近似、Screened Full-potential KKR, 内部エネルギー、実空間クラスター展開、格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

Co_2MnZ ($X=\text{Na-S}$) ($X_2YZ:L2_1$ 構造、図1) などの完全結晶フルホイスラー合金はハーフメタル強磁性体(フェルミ準位でのスピン偏極率 100%) になることがバンド計算で予測され、スピンエレクトロニクス材料として期待されてきた。しかしながら、実際の系では完全なハーフメタルにはならないことが実験的にわかっている。上記のフルホイスラー合金には、逆位置欠陥(antisite)、原子位置

図1 L2₁

交換 (swap)などの格子欠陥(図 2: 例えば、Z on X-site の antisite と Y-Z swap)がかなり存在するので、スピン偏極率が減少すると考えられている。一方、形状記憶合金として期待されているフルホイスター合金 $\text{Ni}_2\text{MnAl}(\text{X}_2\text{YZ})$ は、温度効果で Mn(Y) と Al(Z)の原子位置交換(図 2: Y-Z swap)が簡単に起こり、強磁性 (L2_1 構造: 図 1、低温)から反強磁性(B_2 構造: 図 2 の swap が起こった原子配置、高温)に変わることが実験的に知られている。このように、フルホイスター合金の材料開発には、格子欠陥効果を明らかにすることが重要である。

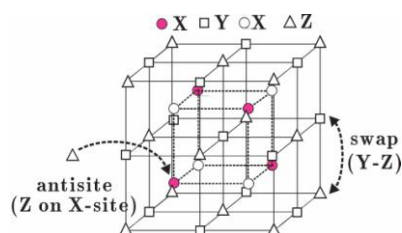


図 2

2. 研究の目的

ドイツ・ユーリッヒの Dederichs 教授グループと我々のグループが共同開発した第一原理計算で、完全結晶のフルホイスター合金 $\text{Co}_2\text{MnZ}(\text{Z}=\text{Na-S})$, Ni_2MnAl , Ru_2MnSi の完全結晶とその格子欠陥系の第一原理計算を行い、これらの合金の磁性についての実験結果とバンド計算結果の違いを、我々の内部エネルギーの実空間クラスター展開法で説明する。また、どのような格子欠陥が起こりやすいかも格子欠陥の形成エネルギーの計算で明らかにする。さらに、我々の提案している内部エネルギーの実空間クラスター展開法の精度と収束性を明らかにする。

3. 研究の方法

密度汎関数法の一般化密度勾配近似(GGA (Generalized gradient approximation))と full-potential(FP) Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)-Green 関数法を基礎とする計算プログラムを使用する。本計算法の特長は、「完全結晶系と格子欠陥系の電子構造が同じ計算精度で求められる」ことである。一般的なバンド計算では、格子欠陥効果はスーパーセル近似で取り扱われるが、本研究の Green 関数法では、格子欠陥効果を Dyson 方程式で正確に取り扱える。すでに、いろいろな金属・半導体の平衡格子定数・体積弾性率・原子空孔形成エネルギーの実験結果を高精度で再現できることを示した (平衡格子定数は 1%以内、体積弾性率は 10%以内、原子空孔形成エネルギーは 10%以内)。また、完全結晶のバンド計算には Screend FPKKR 法の計

算が行えるようになっている。この計算法では、参照系として、斥力ポテンシャルを導入することにより、自由電子の長距離性の構造 Green 関数から、短距離性の構造 Green 関数を求めておき、その短距離性の構造 Green 関数で完全結晶の potential を self-consistent に求める。構造 Green 関数の短距離性により、単位胞に多くの原子がある場合のバンド計算が非常に簡単になることがわかっている。

4. 研究成果

(1) 完全結晶の磁性: $\text{Co}_2\text{MnZ}(\text{Z}=\text{Na-S})$ (強磁性, Ni_2MnAl (強磁性), Ru_2MnAl (反強磁性)の磁性を本研究の第一原理計算で調べ、実験結果の特徴を説明した。具体的には、非磁性、強磁性 (FM (図 3(a))), 2 つの反強磁性 (AFM-I (図 3(b)), AFM-II (図 3(c))) の 4 種類の磁性状態での全エネルギーの格子依存性を計算し、実験で得られている磁性状態を再現した。また、平衡格子定数・磁気モーメントの実験結果を 1%以内の誤差で再現した。

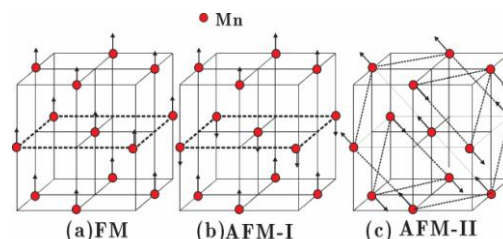


図 3

(2) Ni_2MnAl の磁性の温度変化 (強磁性 (低温) から反強磁性 (高温)): Co_2MnSi の強磁性は高温でも安定であるのに対し、 Ni_2MnAl は温度を上げると反強磁性なる。この違いを、我々の提案している内部エネルギーのクラスター展開で明らかにした。具体的には、Co と Ni の中の Mn-スピンの反転エネルギー (内部エネルギーのクラスター展開の 1 次の項: 正の量で、この量が大きければ、Mn-スピンは反転しにくい、図 4、詳細は論文④参照) と、Mn-Mn 相互作用エネルギー (内部エネルギーのクラスター展開の 2 次の項) で、 Co_2MnSi と Ni_2MnAl の強磁性の安定性の差を説明できた。Co 中の Mn-スピンの反転エネルギーは非常に大きく、簡単には反転できないのに対し、Ni 中の Mn-スピンの反転エネルギーは小さい。その結果、 Ni_2MnAl の場合、 L2_1 から B_2 への原子配置の変化 (図 2 の Y-Z swap ができる効果) による Mn-Mn 相互作用エネルギー項 (図 5 は Mn-Mn の交換相互作用エネルギーの距離依存性、詳細は論文④参照) のエネルギー変化 (負で大きければ、反転させる効果が大きい) によるエネルギーの利得の方が Mn-スピンの反転によるエネルギー損よりも

大きくなり、Ni₂MnAl は反強磁性となる。

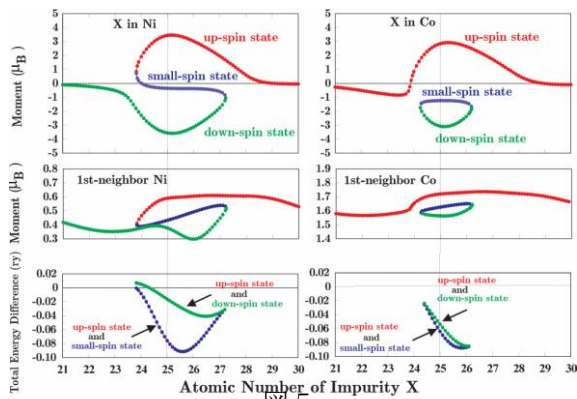


図 5

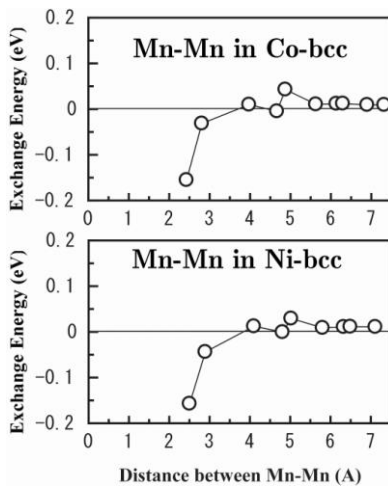


図 6

(3) Co₂MnZ (Z=Na-S) のハーフメタル性 : Z=Al, Si, P の場合にはハーフメタルになるのに対し、それ以外ではハーフメタルにはならない。この計算結果を用いて、4 元合金 Co₂Mn (Z_{1→2}, Z₂) (Z₁, Z₂=sp 金属) は sp 金属の価電子数が 3~5 の場合にハーフメタルになることが予測できた。

(4) X₂YZ (Co₂MnSi と Co₂CrAl) の格子欠陥エネルギー : 本研究の第一原理計算で、6 種類の逆位置欠陥(図 2 の antisite: Y on X-site, Z on X-site, X on Y-site, Z on Y-site, X on Z-site, Y on Z-site)と 3 種類の原子位置交換 (図 2 の swap: X-Y, Y-Z, Z-X)の形成エネルギーを算出した。Co₂MnSi の 2 種類の逆位置欠陥(Si in Mn-site と Mn in Co-site)と Co₂CrAl 中の原子位置交換(Cr-Al)ができやすいことを明らかにした。計算結果を用いて、Co₂MnSi 中の逆位置欠陥 (Mn in Co-site)濃度の実験結果 (5-7%) を理論的に再現した。これらの逆位置欠陥が Co₂MnSi のハーフメタル性を壊す

可能性を議論した。また、Co₂CrAl の磁気モーメントの実験結果 (1.55¹_B) はバンド計算結果(3¹_B)に比べ小さいが、この違いは Cr-Al の原子位置交換で説明できることを示した。

(5) 内部エネルギーの実空間クラスター展開の収束性 : 具体的には、Ni₂MnAl、Al₃Sc、Fe₃Al の合金について、我々のクラスター展開の収束性を調べた。我々のクラスター展開では、例えば、Ni₂MnAl の場合、Ni 母体の全エネルギー、Ni 中の Mn, Al 原子の全エネルギー、Ni 中の Mn, Al の不純物原子間相互作用エネルギー (dilute limit の計算) の計算で、クラスター展開の各項の値が一義的に求められる。上記の 3 種類の合金について、4 体 (4 不純物) まで取り込めば、バンド計算で求まる全エネルギーが、1 原子当たり 1mRy 以下の誤差で再現できることを示した。表 1 に、Ni₂MnAl の場合の強磁性、非磁性の場合の全エネルギーの 4 体までの収束性を示す。表 1 の 0-body (0 体) は Ni のバンド計算結果、exact は Ni₂MnAl のバンド計算結果を表す (詳細は主な発表論文 (5) の③を参照)。

表 1

(a) Ni ₂ MnAl ternary alloy (A=Ni, X=Mn, Y=Al)		
	FM	NM
0-body	-6084.6216	-6084.6141
(2 × E _A ^{band})	(2 × -3042.3108)	(2 × -3042.3070)
up to 1-body	-8888.5201	-8888.4242
(E _{X in A})	(-2317.9188)	(-2317.8125)
(E _{Y in A})	(-485.9797)	(-485.9976)
up to 2-body	-8888.5393	-8888.4147
(ΔE _{int} ^{2-body})	(-0.0192)	(0.0095)
up to 3-body	-8888.5269	-8888.3987
(ΔE _{int} ^{3-body})	(0.0125)	(0.0160)
up to 4-body	-8888.5281	-8124.4036
(ΔE _{int} ^{4-body})	(-0.0012)	(-0.0048)
exact	-8888.5259	-8888.3996

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① N.Fujima, K. Hara, T. Hoshino, M. Fukuhara, Structures and electronic properties of Ni₅Nb₃Zr₅ clusters as a local structural unit of Ni-Nb-Zr glassy alloys, 査読有, Eur. Ph ys. J.D, 2011 (in press).
- ② T.Hoshino, N.Fujima, M.Asato, H.Tatsuoka Ab-initio calculations for defect energies in Co₂MnSi and Co₂CrAl, 査読有, Journal of Alloys and Compounds 504S, 2010, S531-S533.
- ③ T.Hoshino, N.Fujima, M.Asato, Ab-initio

study for magnetism in Ni₂MnAl full-Heusler alloy : A cluster expansion approach for total energy, 査読有, Journal of Alloys and Compounds 504S, 2010, S534-S537.

④ M.Asato, M.Ohkubo, T.Hoshino, F.Nakamura, N.Fujima and H.Tatsuoka, Full-potential screened KKR calculations for magnetism of Co₂MnSi, Ni₂MnAl and Ru₂MnSi, based on the generalized gradient approximation, 査読有, Mater.Trans.49, 2008, 1760-1767.

[学会発表] (計 13 件)

① N.Fujima, K. Hara, T. Hoshino, M. Fukuhara, Structures and electronic properties of Ni₅Nb₃Zr₅ clusters as a local structural unit of Ni-Nb-Zr glassy alloys, 2010/9/21, Teatro Macedonio Alcalá (Mexico, Oaxaca), The 15th international symposium on small particles and inorganic clusters (ISSPIC 15).

② 星野敏春, 安里光裕, 原賢輔, 藤間信久, Screened-FPKKR 法による遷移金属シリサイド XSi(X=Ti~Cu)の電子構造・磁性, 2010年9月27日、北海道大学工学部(札幌)、日本金属学会。

③ 安里光裕, 星野敏春, 川上和人, Fe金属中のPACプローブと不純物の相互作用エネルギーと格子歪の第一原理計算II, 2010年9月27日、北海道大学工学部(札幌)、日本金属学会。

④ 星野敏春, 安里光裕, 藤間信久, FPKKR 法による遷移金属シリサイド XSi(X=Mn, Fe, Co)の電子構造・磁性, 2010年3月29日、筑波大学工学部(筑波)、日本金属学会。

⑤ 安里光裕, 星野敏春, 川上和人, Fe 中の PAC プローブと不純物の相互作用エネルギーと格子歪の第一原理計算, 2010年3月29日、筑波大学工学部(筑波)、日本金属学会。

⑥ 安里光裕, 星野敏春, 川上和人, KKR-Green関数法による鉄中の不純物原子間相互作用エネルギーの第一原理計算 III, 2009年9月17日、京都大学吉田キャンパス、日本金属学会。

⑦ 星野敏春, 安里光裕, 藤間信久, フルホイイスラー合金の原子配置と磁性の実空間第一原理クラスター展開法:A-rich AX₂合金の全エネルギーの dilute limit(X, Y 濃度=0)からのクラスター展開, 2009年9月17日、京都大学吉田キャンパス。

⑧ T. Hoshino, N. Fujima, M. Asato, Ab-initio calculations for defect energies in Co₂MnSi and Co₂CrAl, 2009/7/7, Beijing(China), The 16th international symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials.

⑨ T. Hoshio, N. Fujima, M. Asato, Ab-initio study for magnetism in Ni₂MnAl full-Heusler alloy : A cluster expansion approach for total energy, 2009/7/7, Beijing(China), The 16th international symposium on Metastable, amorphous and nanostructured materials.

⑩ 星野敏春, 安里光裕, 藤間信久, A高濃度AX合金の内部エネルギーの第一原理実空間クラスター展開の収束性:dilute limitからの展開, 2009年3月29日、東京工業大学(大岡山), 日本金属学会。

⑪ 安里光裕, 川上和人, 星野敏春, KKR-Green関数法による金属中の不純物原子間相互作用エネルギーの第一原理計算—母体元素が Fe の場合を中心に—, 2009年3月29日、東京工業大学(大岡山)、日本金属学会。

⑫ 星野敏春, 安里光裕, GGA-FPKKR 計算による Fe 中の PAC プローブと不純物の相互作用エネルギー, 2008年9月25日、熊本大学工学部(熊本)、日本金属学会。

⑬ 安里光裕, 星野敏春, GGA-FPKKR 法による Fe 中の不純物相互作用エネルギー:3体相互作用, 2008年9月25日、熊本大学工学部(熊本)、日本金属学会。

[その他]
ホームページ等
<http://phys.eng.shizuoka.ac.jp/~hoshino/indexcollab.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
星野 敏春 (HOSHINO TOSHIHARU)
静岡大学・創造科学技術大学院・教授
研究者番号 : 70157014

(2) 研究分担者
藤間 信久 (FUJIMA NOBUHISA)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号 : 30219042

(3)連携研究者

安里 光裕 (ASATO MITUHIRO)

新居浜工業高等専門学校・数理科・準教授

研究者番号：20353261