

Ni₂MnSn の バ ン ド 構 造

石田 潤治*・赤沢 正治*・久保 康則*・石田 尚治*

(1979年9月28日受理)

Band Structure of Ni₂MnSn

Junji ISHIDA, Shoji AKAZAWA, Yasunori KUBO and Shoji ISHIDA

Abstract

The electronic structures of the Heusler alloy Ni₂MnSn have been calculated by the symmetrized augmented plane wave (SAPW) method. In order to see the characteristic properties of the ferromagnetic Heusler alloys, the present results and those previously obtained for Cu₂MnAl are compared. The $E(k)$ curves and the density-of-states curves have the common characteristics for both alloys.

For up-spin (minority) electrons, the density-of-states curve has two peaks. They are separated by a wide low density region in which the Fermi level is situated. The upper peak arises from the d -bands of Mn and the other one from those of Ni. The up-spin d -bands of Mn are almost empty.

On the other hand, for down-spin (majority) electrons, the state-density curves of d -bands of Ni and Mn have respective two peaks and they are overlapped with each other. These bands are almost occupied.

Thus, the main carrier of the magnetic moment is Mn atom. The magnetic moment of the alloy has been estimated to be $4.05 \mu_B$ per molecule, which is in good agreement with the measured value.

It is suggested that the Fermi surfaces for the majority-spin electrons of Ni₂MnSn and Cu₂MnAl are similar to each other but ones for minority-spin electrons are different for two alloys.

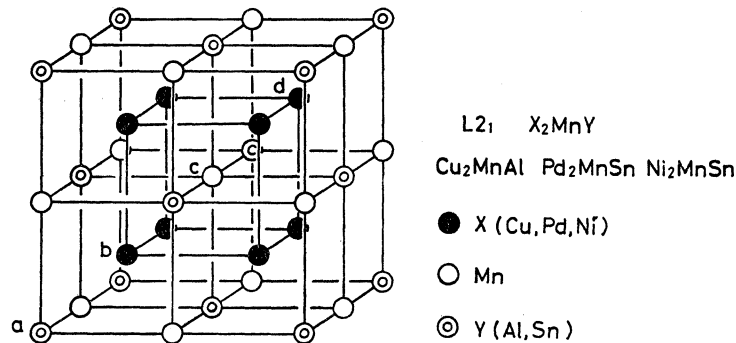
The signs of the spin polarization of the s -type conduction electrons in the inscribed spheres have been consistent with the signs of the measured internal magnetic fields due to the conduction electrons.

1. 序 論

Heusler は、1898 年に、それ自身は強磁性物質ではない Mn と Sn を合金にすると、Mn-Sn は強磁性体になることを発見した。次いで、1903 年¹⁾には、Cu, Mn, Al (Mn と同様に Cu, Al も強磁性物質ではない) を 2:1:1 の比に混合した Cu₂MnAl も強磁性を示すことを発見した。

その後、化学式が X₂MnY (X=Cu, Ni, Pd 等, Y=Al, Sn, Sb 等) であり、結晶構造 L2₁ (図1) をもつ規則合金で、強磁性あるいは反強磁性を示す物質が数多く発見された。そして、これらは、最初の発見者に因んでホイスラー合金と呼ばれている。ホイスラー合金は非常に興味深い磁気特性を示すので、多くの実験的研究の対象となった。そして、種々の実験²⁻⁴⁾より、

* 鹿児島大学理学教室 (Department of Physics, Faculty of Science, Kagoshima University)

図1 ホイスラー合金 X_2MnY の結晶構造

Co を含む合金を別にすると⁴⁾, 多くのホイスラー合金は, 1 分子当たり約 $4\mu_B$ の磁気モーメントをもち, その主な担い手は Mn であることがわかった。

ホイスラー合金の各構成原子の内部磁場は, メスバウア効果や, スピン・エコー核磁気共鳴法で測定され, その結果⁵⁻⁹⁾ は $s-d$ 相互作用を基にして説明されている。X 原子の内部磁場は負の符号をもち, Mn 原子の内部磁場への伝導電子からの寄与は正の符号をもつ。石川ら¹⁰⁻¹²⁾ は, ホイスラー合金の磁気相互作用を中性子散乱を用いて研究を進めた。それによれば, 互いに充分離れた原子間の交換定数は $s-d$ 相互作用で理解できるが, 最隣接原子間及び第 2 最隣接原子間の相互作用は, $s-d$ モデルによる計算結果とは逆の符号をもつ。

上記のようなホイスラー合金の物理特性を理論的に解明する為に, 先に Cu_2MnAl ¹³⁾ の電子構造を計算した。更に, Cu_2MnAl の動的帯磁率 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ も我々のグループによって計算され, その結果は近く発表の予定である。

本論文では, 強磁性ホイスラー合金の特性をより詳しく調べる為に, Ni_2MnSn の電子構造を SAPW 法を用いて計算した。その結果を示すと共に, Cu_2MnAl の結果と比較する。

2. 計 算

SAPW 法による計算の手順は Fe_3Al ¹⁴⁾ と Cu_2MnAl ¹³⁾ の場合と同じである。結晶ポテンシャルは, 原子ポテンシャルの重ね合わせから得られるマフィン・ティンポテンシャルである。交換ポテンシャルは, X- α 法によったが, その際, パラメータ (λ, α) は実験結果をうまく再現するように選んだ。但し, 常磁性状態の場合はパラメータ λ で, 強磁性状態の場合は常磁性状態との差をパラメータ α で表わす。強磁性状態では, 電子はそのスピンにより異なる交換ポテンシャルを受けるが, これらの交換ポテンシャルと常磁性状態の交換ポテンシャルとの差は, 磁気モーメント m を含む式で表わされる。従って, 強磁性状態の結晶ポテンシャルは, パラメータ λ と α , 磁気モーメント m , 及び構成原子の電子配置に依存することになる。

表 I 結晶ポテンシャルを作る際に用いた電子配置及びパラメータ λ, α の値。磁気モーメントの計算値

Mn	Ni	λ	α	moment
$3d^64s^1$	$3d^84s^1$	1	1	4.29
"	"	"	5/6	4.10
"	"	"	2/3	3.78
"	"	5/6	5/6	3.71

Ni に対しては $3d^9 4s^1$, Mn に対しては $3d^6 4s^1$ (Sn に対しては $5s^2 5p^2$) の電子配置を採用した。ホイスラー合金の磁気モーメントは主に Mn が担っているので、 m は Mn だけについて考慮し、 $4.05 (\mu_B)^{15)}$ とした。そこで、 $\lambda=1, 5/6, \alpha=1, 5/6, 2/3$ を与え種々の結晶ポテンシャルを作り、それらについて計算を実行した。この中で磁気モーメントが、実測値 $4.05 \mu_B$ を再現するものを最も実際に近いものとして選んだ。種々の結晶ポテンシャルに対する結果は、電子配置と共に表 1 に示してある。この表より、前記の電子配置、 $\lambda=1, \alpha=5/6$ としたものから作られる結晶ポテンシャルを用いることとした。

3. 計算結果とその検討

Ni₂MnSn の結果を述べ、Cu₂MnAl¹³⁾ の結果と比較する。

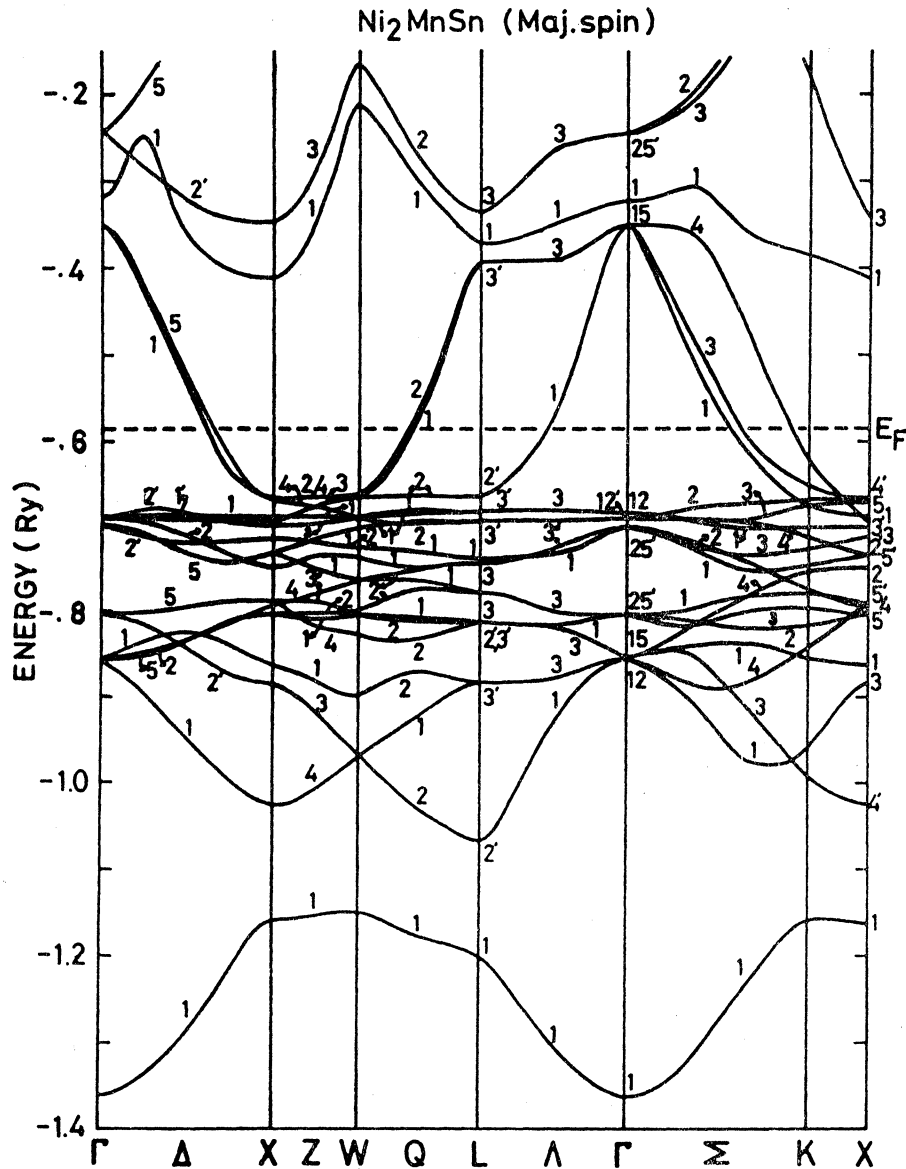


図2 高対称方向の Ni₂MnSn の majority-spin 電子のエネルギーバンド。水平な点線はフェルミレベルを示す。

3.1 $E(k)$ 曲線

まず, majority-spin 状態の $E(k)$ 曲線が図2に示してある。フェルミレベルは水平に引いた点線で示してある。フェルミレベルの下に見られる数多くの平らな曲線は, Mn と Ni の d バンドであり, 両方共満たされている。Ni₂MnSn, Cu₂MnAl のいずれも殆ど同じ波数ベクトルの処で, フェルミレベルを横切っている。

次に, minority-spin 状態の $E(k)$ 曲線が図3に示してある。フェルミレベルの下の平らな曲線は大部分が Ni の d バンドであり, フェルミレベルの上の平らな曲線は大部分が Mn の d バンドである。つまり, Mn の d バンドは殆ど空である。 $E(k)$ 曲線がフェルミレベルを横切る点の波数ベクトルは, Ni₂MnSn, Cu₂MnAl に対して異っている。

Ni₂MnSn と Cu₂MnAl の $E(k)$ 曲線は, 一部エネルギーレベルの順序が異なる処もあるが, ほぼ同じ特性を示す。従って, Ni₂MnSn と Cu₂MnAl の majority-spin の電子のフェルミ面は

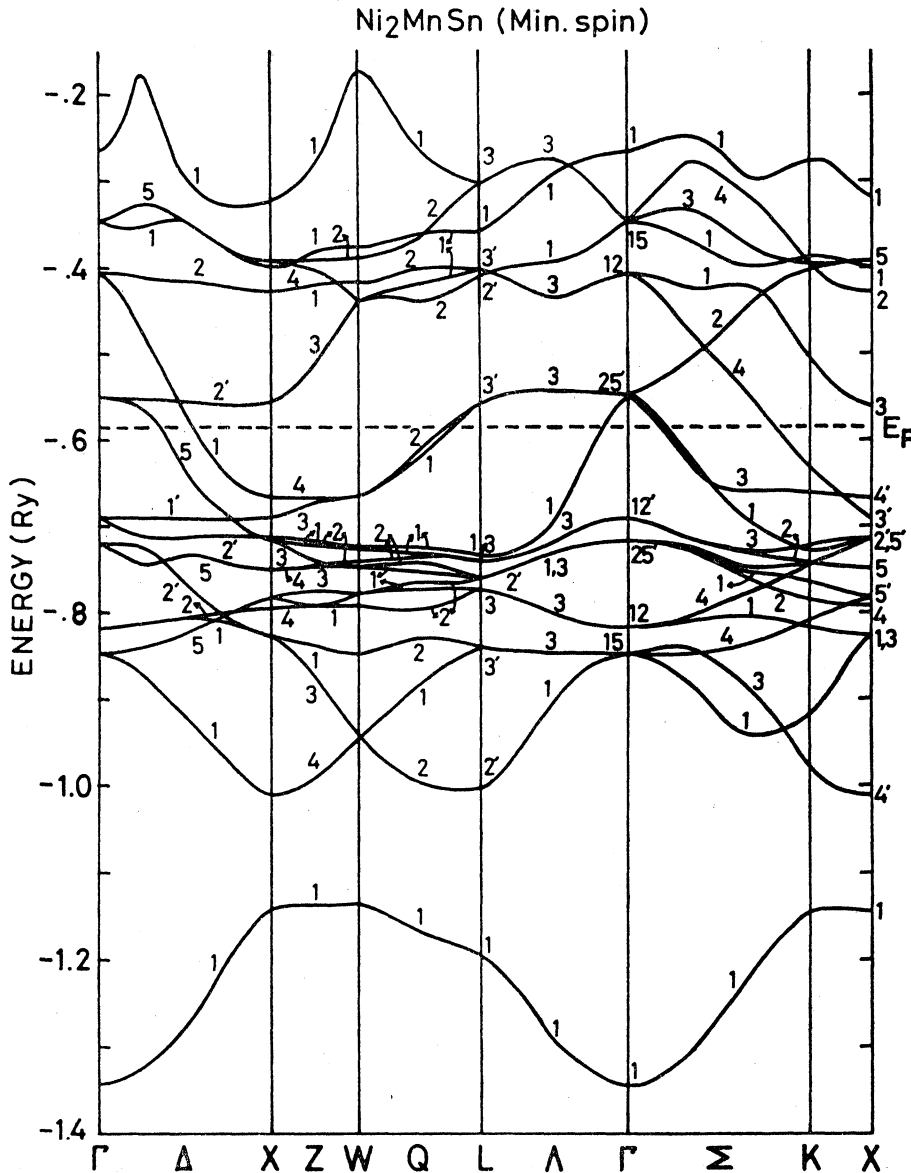


図3 Ni₂MnSn の minority-spin 電子のエネルギーバンド。水平な点線はフェルミレベルを示す。

似ている。一方, minority-spin の電子に対しては, 前述のように, $E(\mathbf{k})=E_F$ (フェルミエネルギー) を満足する \mathbf{k} の値が, Ni₂MnSn と Cu₂MnAl では異なる。それ故, minority-spin 電子のフェルミ面は, 両合金に対して異なる形状となることがわかる。

3.2 状態密度曲線

状態密度曲線が図4に示してある。実線は majority-spin 状態に対するものを, 点線は minority-spin 状態に対するものを示している。minority-spin 状態では, 可成り広い谷をはさんで2本のピークがあり, この谷の所にフェルミレベルが位置する。Ni₃Mn¹⁶⁾ のバンド構造に関する論文で述べられているように, 強磁性規則合金は, 完全に満たされた結合状態と, 殆ど空の反結合状態が完全に分離することによって安定となるのであるが, Ni₂MnSn 及び Cu₂MnAl でもこのことが見られる。

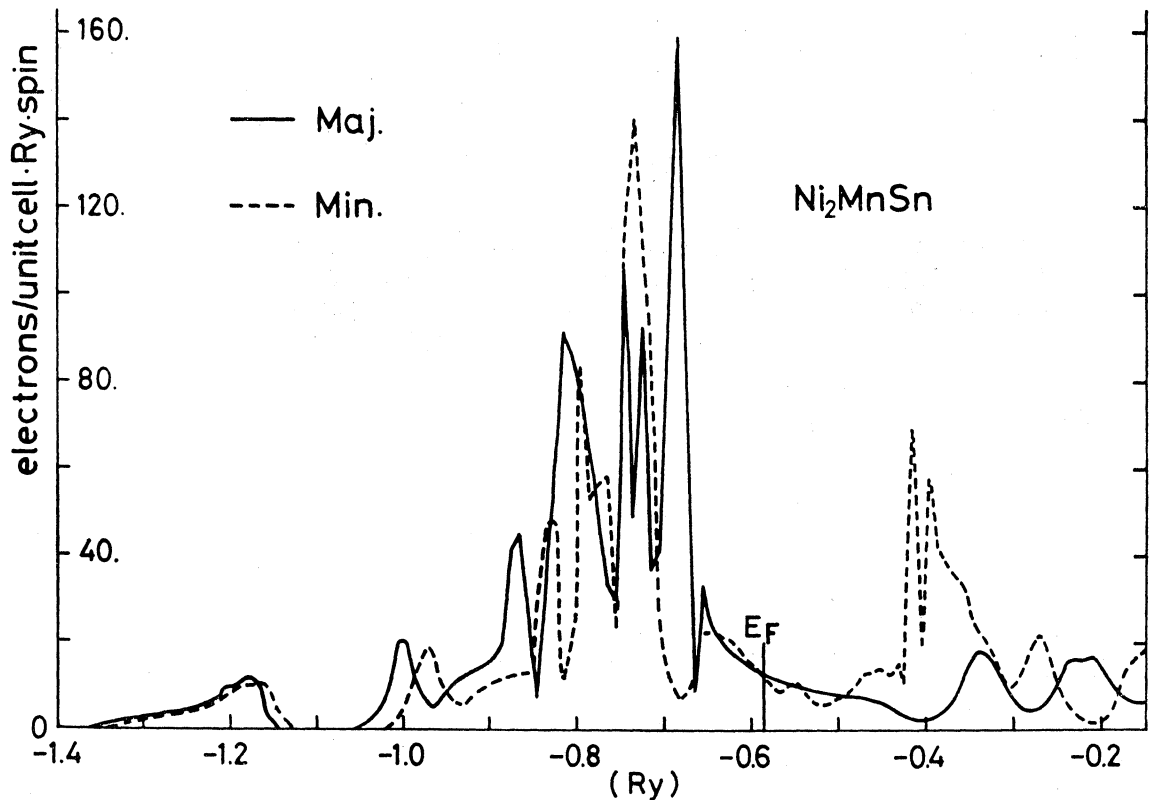


図4 Ni₂MnSn の状態密度曲線。実線は majority-spin 電子, 点線は minority-spin 電子に対するもの。

バンドの様子を詳しく見る為に, Mn と Ni の d 電子だけの状態密度を計算し, 結果を図5に示した。majority-spin 状態では, Mn と Ni の d バンドは互いに重なり合い, 大部分が満たされている。

minority-spin 状態では, 低エネルギー部のピークは Ni の d バンドによるもので, 高エネルギー部のピークは Mn の d バンドによるものである。そして, それらは大きく隔たり, Mn の d バンドは殆ど空であるのに対して, Ni の d バンドはほぼ満たされている。従って, Ni₂MnSn の磁気モーメントの主な担い手は Mn であり, Ni の磁気モーメントは殆ど零であるといえることができる。

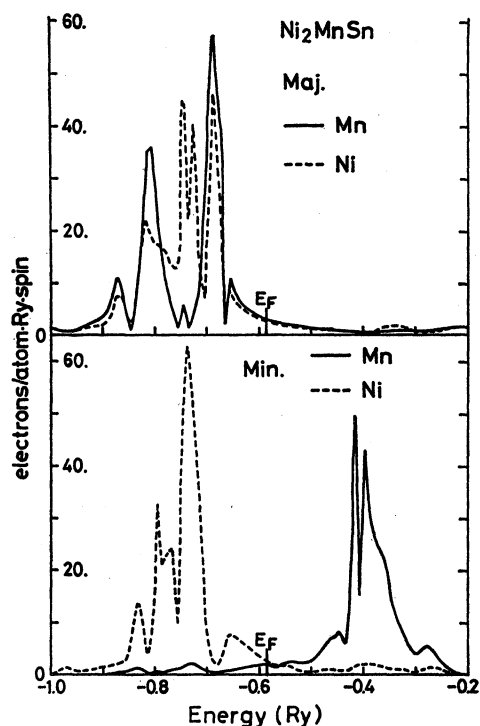


図5 Ni_2MnSn における Mn と Ni 夫々の状態密度の d 成分。実線は Mn, 点線は Ni に対するもの。

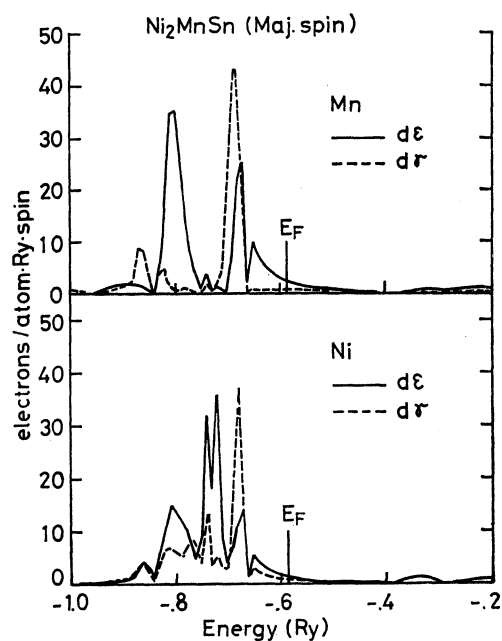


図6 Ni_2MnSn における Mn と Ni 夫々の状態密度の $d\varepsilon$ 成分, $d\gamma$ 成分 (majority-spin)。実線は $d\varepsilon$ 成分, 点線は $d\gamma$ 成分に対するもの。

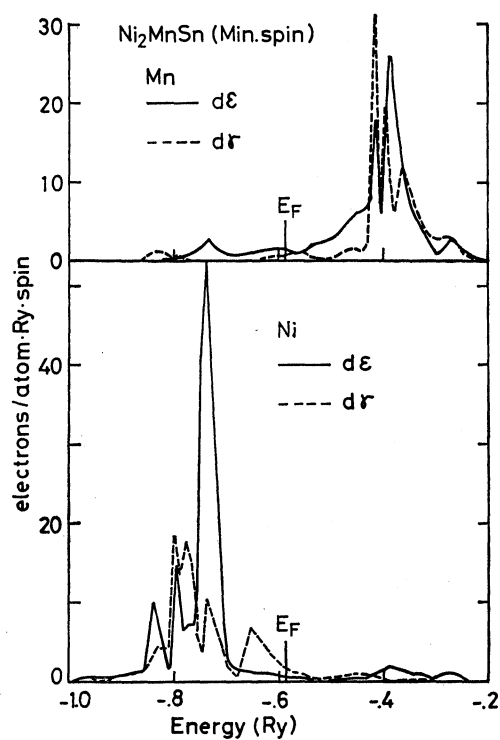


図7 Ni_2MnSn における Mn と Ni 夫々の状態密度の $d\varepsilon$ 成分, $d\gamma$ 成分 (minority-spin)。実線は $d\varepsilon$ 成分, 点線は $d\gamma$ 成分に対するもの。

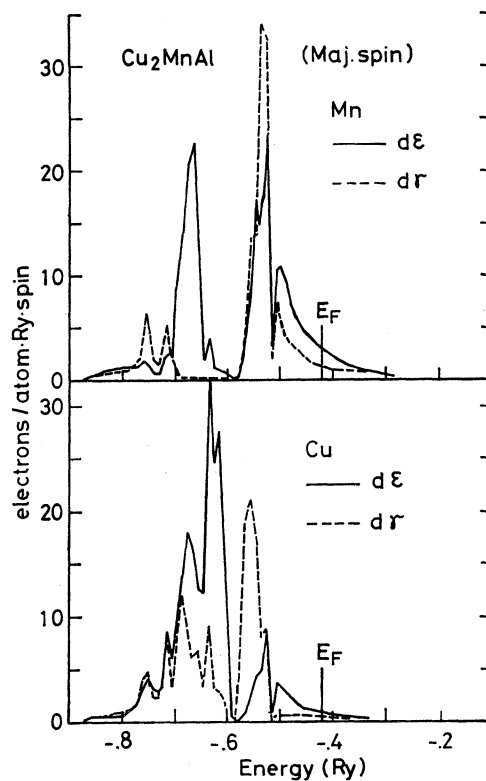


図8 Cu_2MnAl における Mn と Cu 夫々の状態密度の $d\varepsilon$ 成分, $d\gamma$ 成分 (majority-spin)。実線は $d\varepsilon$ 成分, 点線は $d\gamma$ 成分に対するもの。

更に、*d* バンドの詳細を見る為に、Mn と Ni の *d* バンドを *dε* 状態と *dγ* 状態に分けた。その結果を図 6, 図 7 に示す。又、比較の為に Cu₂MnAl について同様の計算を行った結果を図 8, 図 9 に示す。両スピン状態の *dε* 状態, *dγ* 状態の夫々において、Ni₂MnSn, Cu₂MnAl 両合金の Mn, それに Ni と Cu は、非常に似通った特徴をもっている。

これらの図から、Mn, Ni(Cu) を囲む内接球内部の *dε* 電子, *dγ* 電子の比を求めることができる。その結果は次の通りである。

Ni₂MnSn では

Mn: 59.9% *dε*, 40.1% *dγ*

Ni: 59.9% *dε*, 40.1% *dγ*

Cu₂MnAl では

Mn: 60.5% *dε*, 39.5% *dγ*

Cu: 59.2% *dε*, 40.8% *dγ*

よって、Mn, Ni(Cu) の回りの *d* 電子の分布は球対称に近いと言える。

3.3 電荷分布と磁気モーメント

両スピン状態の電荷分布が表 II に示してある。記号 *s*, *p*, *d*, *f* は各原子を中心とした内接球内の電荷の成分を表わし、記号 *out* は球外の総電荷を表わす。これらの値より、内接球内の磁気モーメントが得られる。Cu₂MnAl に対する結果と併せて、実測値との比較を表 III に与える。Ni 及び Cu は正の小さな磁気モーメント $z \cdot \mu_B$ ($0 < z < 0.1$) をもち、Sn 及び Al は負で小さな磁気モーメント $z \cdot \mu_B$ ($-0.1 < z < 0$) をもっていることがわかる。又、1 分子当りの磁気モーメントは実測値と良く一致し、その大部分は Mn 原子の内接球内にある。

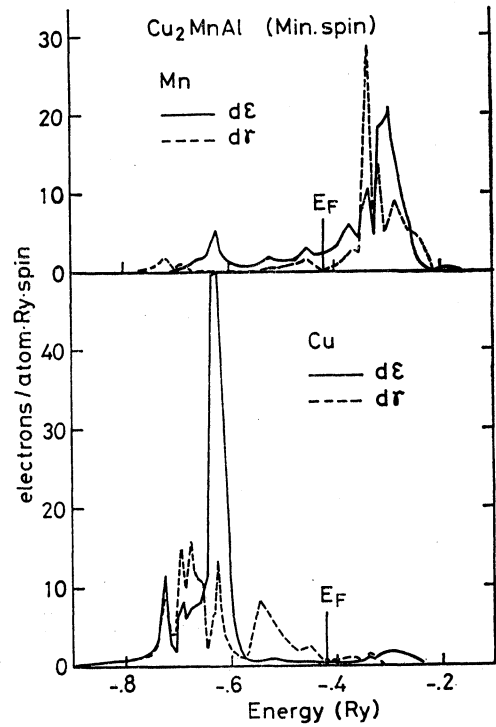


図 9 Cu₂MnAl における Mn と Cu 夫々の状態密度の *dε* 成分, *dγ* 成分 (minority-spin)。実線は *dε* 成分, 点線は *dγ* 成分に対するもの。

表 II 各構成原子の内接球内の電荷分布。*s*, *p*, *d*, *f* は内接球内の電荷の成分。*out* は球外の総電荷。

		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Ni	majority	.223	.248	4.472	.012
	minority	.239	.258	4.432	.007
Mn	majority	.193	.203	4.320	.014
	minority	.145	.169	.389	.013
Sn	majority	.451	.510	.065	.019
	minority	.456	.573	.060	.017
<i>out</i> 1.846 (maj.) 1.749 (min.)					

表 III 各構成原子の内接球内の磁気モーメント
() は実測値。単位は μ_B

	X (Cu, Ni)	Mn	Y (Al, Sn)	total
Cu ₂ MnAl	.073(0<z<0.1) ¹⁸⁾	3.49	-.046	3.73(3.8) ²⁾
Ni ₂ MnSn	.024(0<z<0.1) ¹¹⁾	4.01	-.062	4.10(4.05) ¹⁵⁾

3.4 s タイプ伝導電子のスピンの分極と内部磁場

近年、ホイスラー合金の内部磁場に関する実験的研究⁵⁻⁹⁾が数多くなされた。その結果は、*s-d* 相互作用を仮定して、解析されている。スピンの分極と内部磁場を比較する為には、各構成原子の核の位置のスピンの分極を、実際のバンド構造から求めなければならない。X 原子と Y 原子の内部磁場は、主として s タイプ伝導電子のスピンの分極によって決まるが、Mn 原子のそれに対してはコア電子の分極が支配的である。しかし、我々の計算では Mn のコア電子の分極は考慮していないので、s タイプの伝導電子による各原子の内部磁場への寄与の符号のみを考えることとした。

計算結果によれば、各原子の s 電子のスピンの分極は内接球内で変動するが、殆ど符号を変えず、球全体のスピンの分極と原子核近傍のスピンの分極の符号は等しい。そこで、各原子を囲む内接球内の s 電子のスピンの分極と、s 伝導電子による内部磁場への寄与の実験値との比較を行った。(表 IV)

表 IV 内接球内の s タイプ伝導電子のスピンの分極。() 内は s 伝導電子による内部磁場の実測値。単位は、スピンの分極に対しては μ_B 、内部磁場に対しては KOe

	X (Cu, Ni)	Mn	Y (Al, Sn)
Cu ₂ MnAl	-.016 (-214) ⁸⁾	.046 (+111) ⁸⁾	-.009 (±60) ⁸⁾
Ni ₂ MnSn	-.016 —	.048 (+111) ⁹⁾	-.005 (-187 ⁹⁾ , ±93 ⁷⁾)

両合金共、Mn のスピンの分極は正であり、これらは実験から求められた s 伝導電子による内部磁場への寄与の符号と一致する。X 原子 (Ni, Cu) については、スピンの分極は負であるが、Cu₂MnAl の Cu の内部磁場の符号と一致する。Ni₂MnSn の Ni の内部磁場は筆者らの知る限りでは、測定値が得られていないようである。Y 原子 (Sn, Al) の s 電子スピンの分極は両合金共に負という計算結果であり、その値は X, Mn 原子のそれ等に較べて小さい。Y 原子の内部磁場は Ni₂MnSn に対して負という報告^{9,17)}があるが、内部磁場の符号の決定は難しいとする論文^{5,6,8)}もある。いずれにせよ、Y 原子の内部磁場は小さいと考えてよいものと思われる。

References

- 1) F. Heusler: *Verhandl. Deut. Physik. Ges.* **5** (1903) 219.
- 2) P.J. Webster and R.S. Tebble: *Phil. Mag.* **16** (1967) 347.
- 3) Y. Ishikawa, K. Tajima and P. Radhakrishna *J. Phys. Soc. Jpn.* **40** (1976) 1597.
- 4) P.J. Webster: *J. Phys. Chem. Solids.* **32** (1971) 1221.
- 5) S. Ogawa and J. Smit: *J. Phys. Chem. Solids.* **30** (1969) 657.

- 6) L.D. Khoi *et al.*: Phys. Lett. **33A** (1970) 435.
- 7) W. Leiper, D.J.W. Geldart and P.J. Pothier: Phys. Rev. **B3** (1971) 1637.
- 8) T. Shinohara: J. Phys. Soc. Jpn. **27** (1969) 1127.
- 9) T. Shinohara: J. Phys. Soc. Jpn. **28** (1970) 313.
- 10) K. Tajima *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 483.
- 11) Y. Noda and Y. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 690.
- 12) Y. Noda and Y. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 699.
- 13) S. Ishida, J. Ishida, S. Asano and J. Yamashita: J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 1239.
- 14) S. Ishida, J. Ishida, S. Asano and J. Yamashita: J. Phys. Soc. Jpn. **41** (1976) 1570.
- 15) P.J. Webster: Contemp. Phys. **10** (1969) 559.
- 16) J. Yamashita, S. Asano and S. Wakoh: Prog. Theor. Phys. **47** (1972) 774.
- 17) C.R. Kanekar and K.R.P.M. Rao and V.U.S. Rao: Phys. Lett. **28A** (1968) 220.
- 18) G.P. Felcher, J.W. Cable and M.K. Wilkinson: J. Phys. Chem. Solids. **24** (1963) 1663.