OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Theoretical Study on Electronic Structure and Magnetic Property of Transition-Metal Nitrides
Author(s)	志水, 久
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129137
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏名	志水 久（しみず ひさし）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 13238 号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学 研究科 物理系 専攻
学位論文名	Theoretical Study on Electronic Structure and Magnetic Property of Transition-Metal Nitrides （遷移金属窒化物の電子状態および磁性に関する理論的研究）
論文審査委員	（主査） 教授 鈴木 直 （副査） 教授 那須 三郎　教授 吉田 博　助教授 白井 正文

論文内容の要旨

本研究では，2種類の遷移金属窒化物，混晶系フェリ磁性体$Mn_4N_{1-x}C_x$と組成比1：1の3*d*遷移金属窒化物，の電子状態および磁性について理論的研究を行ない次の成果を得た。

フェリ磁性体Mn_4Nでは3d電子が局在的であるMn(Ⅰ)と遍歴的であるMn(Ⅱ)があり，Mn(Ⅰ)の磁気モーメントはMn(Ⅱ)のそれより大きく，両者は反平行にならんでいる。この物質のN原子をC原子で置換したことによる，各Mn原子のモーメントの変化をリカージョン（recursion)法による電子状態の計算を行なって調べた結果，置換によりMn(Ⅰ)のモーメントはほとんど変化せず，Mn(Ⅱ)のモーメントは大きさが増加することが明らかになった。また，トータルのモーメントは減少するが，これは実験と一致する。このような現象はMnの3*d*軌道とNまたはCの2*p*軌道の混成がMn(Ⅰ)とMn(Ⅱ)で異なることによるものであることを明らかにした。

組成比1：1の3*d*遷移金属窒化物（MN）はScN, TiN, VN, CrNのみNaCl型の構造で試料が作成できていたが，最近NaCl型およびZnS型FeNとZnS型CoNが作られた。ScN～CrNは個々に特有の性質を持つため，それぞれの物質に関する研究はあるが，磁性に関する研究はなく，またこの一連の系に対する包括的な研究も今まで行なわれていない。そこでScN～CuNまでの全ての遷移金属窒素化物についてフルポテンシャルの線形化補強平面波（FLAPW)法を用いて電子状態および磁性を調べた。得られた主な結果は以下に示す通りである。

1．ScN, TiN, VN, CrN

NaCl構造に対して計算で得られた平衡格子定数は実験と良く一致している。また体積弾性率はfcc構造を仮定した単体の遷移金属に対して計算されているものより大きく，窒素を入れることで硬くなる傾向にある。この傾向は実験とあっている。

2．MnN, CoN, NiN, CuN

NaClとZnS構造での平衡格子定数を見積もった結果，これらの物質で唯一作成されているZnS型CoNの格子定数は実験値と良く一致している。なおこれらの物質ではNaCl構造の方がZnS構造よりエネルギー的に安定である。磁性に関してはNaCl型CoN以外には期待できず，この物質に関しては少なくとも強磁性状態が非磁性状態より安定である。従って，NaCl型CoNが作成されたならば何らかの磁気秩序状態の出現が期待される。

3．FeN

ZnS構造の平衡格子定数および磁性は実験と一致している。一方NaCl構造では非磁性，強磁性，反強磁性の全てで平衡格子定数は実験より小さな値が得られ，強磁性状態が最も安定という結果を得た。この物質では超微細磁場の異なる2種類のFeがあることが観測されているが，この超微細磁場は計算で得られた強磁性状態では説明できない。実験で用いられた試料がN原子の欠陥を含んでいることを考慮に入れ，格子定数の大きな$q=$［111］の反強磁性状態のNaCl型FeN と強磁性状態のfcc構造Feの2つの領域から試料が成るものとすると，観測されている超微細磁場が良く説明できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は，主として3*d*遷移金属窒素化物MN（M＝Sc～Cu）の電子状態，構造および磁性に関する理論的研究の成果をまとめたものである。

NaCl型およびZnS型のすべてのMNに対して，フルポテンシャル線形化補強平面波（FLAPW)法による第一原理電子状態計算を系統的に行い，その構造・磁性に関して以下の重要な結果を得た。

1．理論的に求めた非磁性状態における平衡格子定数は，NaCl型ScN，TiN，VN，CrNおよびZnS型FeN，CoNの実験値を良く再現する。また，体積弾性率はNaCl型，ZnS 型ともにfcc 構造を仮定した単体の遷移金属よりも大きく，窒素を入れることで硬くなる傾向にある。

2．全エネルギーの計算からは一般的にNaCl型の方がZnS型よりも安定で，またZnS の型の平衡格子定数はNaCl型のそれよりも約0.3 Å長い。ただし，NaCl型とZnS 型のエネルギー差はかなり小さく，FeN とCoN でZnS型の結晶が合成されたのはこのためであると推論される。

3．磁性に関してはNaCl型CrN，FeN，CoN 以外には期待できない。強磁性状態の電子帯構造計算からはNaCl型FeN，CoNでは少なくとも強磁性状態が非磁性状態より安定である。従って，NaCl型FeN，CoNが作成されたならば強磁性状態の出現が期待される。

4．NaCl型FeNでは実験で得られた平衡格子定数4.5 Åは計算で求めた非磁性状態の格子定数4.0 Åよりもかなり大きい。また，実験的にはNaCl型FeNは反強磁性体である。一方，理論的に求めたNaCl型FeNの強磁性および反強磁性状態における平衡格子定数は非磁性状態とあまりかわらず実験値を説明できない。このことは，実験で作成されたNaCl型FeNの試料は薄膜，窒素の欠陥等によりバルクの平衡状態と大きく変わっているためであると考えられる。

5．NaCl型FeNでは超微細磁場の異なる2種類のFeがあることが観測されているが，この超微細磁場は，実験で用いられた試料が格子定数の大きな$q=(\pi, \pi, \pi)$の反強磁性状態のNaCl型FeNと強磁性状態のfcc構造Feの2つの領域から試料が成るものとすると，初めて良く説明される。

以上のように本研究は，既存の遷移金属窒化物の物性を第一原理電子状態計算に基づいて微視的に理解することに成功すると同時に，未知の遷移金属窒化物の物性に関して重要な示唆を与えており，物性物理学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。