

氏名(本籍)	栗田典之(長野県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	博甲第663号
学位授与年月日	平成元年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	Theoretical study on electronic states of magnetic layered semiconductors MPS_3 (磁性層状半導体「遷移金属・リン・トリカルコゲナイド」の電子状態の理論的研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 中尾憲司
副査	筑波大学教授 理学博士 岡崎誠
副査	筑波大学助教授 理学博士 大貫惇睦
副査	筑波大学助教授 工学博士 滝田宏樹
副査	筑波大学助教授 理学博士 福谷博仁

論文の要旨

本論文の前半の内容は、標題にある遷移金属(M)・リン(P)・カルコゲン(X)化物 MPX_3 のような複雑な結晶構造をもつ多元化合物のバンド構造の計算方法の開発である。多元化合物の物性に特に重要なのは各構成原子間の電荷移動であり、セルフコンシステントな LCAO 法はこのために最適である。しかし複雑な構造をもち、局性した d 軌道の他に広がった s, p 軌道をもつ MPX_3 等に対しては、従来の LCAO 法では定量的な結果を得ることは困難であった。本論文では、定量的に信頼できる結果を実際的な計算時間で得る新しい LCAO 法を定式化している。その主な特徴は、(1) ノルム保存の擬ポテンシャルを採用し、(2) 基底関数として電荷移動の効果を取込んだ最適軌道を用い、(3) 基底関数と結晶ポテンシャルをガウス型関数でフィットする点にある。特に、(3) の手法により、最も計算時間を要する行列要素の大部分が解析的に行なわれ、精度の向上と計算時間の大幅な短縮が可能となった。

後半では、一連の MPS_3 (M=Mn, Fe, Ni, Zn) のバンド構造の計算と種々の物性の議論がなされている。結晶構造の複雑さを反映して、バンド巾の狭い多数のバンドが密集したバンド構造が得られている。計算結果は、実験で知られている通り、 MPS_3 が半導体であることを示している。そのバンドギャップは実測値よりもかなり小さいが、その大きさは M=Fe, Ni, Mn, Zn の順に大きくなることが示され、実験結果と完全に一致している。この結果を用いて計算された光学スペクトルは測

定されたものとほぼ一致しており、 MPS_3 の光学スペクトルの定量的解釈は満足すべきものである。次に MnPS_3 と NiPS_3 について、種々の磁気構造について全エネルギーを計算し、実験的に観測された磁気構造の安定性を理論的に確認している。また遷移金属のもつ磁気モーメントの大きさをバンド計算から求めているが、その大きさは実測値より小さいものの、物質群における大きさの傾向は実験結果と一致している。さらに、バンド構造から見積られる3d状態の交換分裂と結晶場分裂の大きさの比較により、 MPS_3 の磁氣的性質を統一的に説明している。最後に、 MPS_3 へのLiのインターカレーションの起こり易さ、及びリチウム2次電池の電極物質としての MPS_3 の有用性について定性的な議論を行なっている。

審 査 の 要 旨

実験結果と定量的一致は十分とは言えないが、複雑な結晶構造をもつ物質に対して実用的なバンド計算法を開発し、一連の MPS_3 の物性の統一的理解にほぼ成功したことは、今後の研究の発展にとって大きな貢献であり、本論文は高く評価できる。未だ成功例は無いが、局所密度近似を越える理論の定式化が将来の課題である。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。