Osaka University Knowledge Archive

Title	Crystal Chemistry and Electronic Properties of Transition-Metal Nitrides in the Systems of MoN-TMN (TM=Nb, Zr, Ti)
Author(s)	頼, 高潮
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37060
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【26】

氏名・(本籍)	頼(らい) 高(こう) 潮(ちょう)
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 9063 号
学位授与の日付	平成2年3月24日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	Crystal Chemistry and Electronic Properties of Transition-Metal Nitrides in the Systems of MoN-T_MN (T_M=Nb, Zr, Ti) (MoN-T_MN (T_M=Nb, Zr, Ti)系遷移金属窒化物の結晶化学と電子的性質)
論文審査委員	(主査) 教授 金丸 丈一 (副査) 教授 河合 七雄 教授 菅 宏

論文内容の要旨

NaCl 型遷移金属窒化物は，高耐熱性，高硬度に加えて，金属的導電性及び超伝導性など優れた性質を持っている。これらの物性が電子構造と密接に関係することは，理論と実験結果から議論されてきたが，価電子数N_{VE}が多く（10以上）熱力学的に不安定な窒化物に関してはその詳細はまだ明かではない。本研究では，MoN（N_{VE}=11）を端成分とする固溶体，即ちN_{VE}が9から11まで連続変化するMoN-T_MN（T_M=Nb, Zr, Ti）固溶体の合成を行い，N_{VE} と関連する電子構造と結晶構造及び物性との関係を系統的にかつ詳細に研究した。

Ar とN_2の等モルガス中450～550℃の基板温度で，非平衡プロセスの一つである反応性スパッタ法を適用し，単一相のNaCl型構造の薄膜固溶体試料を得る条件を確立した。得られた試料の格子定数の組成依存性はVegard則とほぼ一致した。このような試料について，NH_3またはN_2ガス中熱処理による相変化，電気伝導，XPS，ホール効果などの測定を行い，以下のような考察を行った。

Mo リッチの試料では，600～900℃での熱処理によりNaCl型相はWC型相またはγ-Mo_2N型相に転移した。熱処理の結果から，固溶体試料の結晶構造はN_{VE} と窒素と金属の原子半径比r_X/r_Mに依存することが分かった。NaCl型相はN_{VE}が10以下では安定に存在するが，WC型相は$N_{VE}>10$と$r_X/r_M>0.53$ の場合で優先的に形成される。

固溶体試料は端成分試料と比べて抵抗率が増加しかつ負の温度係数を示した。その程度は合成温度が低いほどまた両金属原子の原子半径の差が大きいほど増加した。Nb リッチの試料は理論値に近い超伝導転移温度Tcを示したが，N_{VE}の多いMoリッチの試料は理論値と比べて低いTc（≦7.6K）を示した。これは非平衡プロセスで合成された試料中の格子欠陥によるものと考える。900℃での熱処理により得

られたWC型MoN－NbN試料はより高いTcを示した。

固溶体において電荷は金属原子から窒素原子へ移動し，その程度は化学組成にほぼ依存しない。固溶体の価電子帯は主にp（窒素）－dとdバンドから構成される。N_{VE}の増加につれて，フェルミ準位の状態密度は次第に増大しており，すなわち，N_{VE}が10以下のNaCl型窒化物で適用できると考えられているリジッドバンド理論は定性的にはN_{VE}が11までの窒化物及びその固溶体にも適用できることが分かった。更に，N_{VE}が9から11に増加するにつれて，固溶体の伝導機構は電子伝導から電子伝導とホール伝導両方が寄与するように変化した。これらを説明するために理論計算と関連させたバンドモデルを考えた。このモデルではdバンドは二つの互いに重なっているサブバンドに分けられ，またN_{VE}＝10の付近で反結合性の寄与のある（p-d）＊バンドが重なってくる。この（p-d）＊ バンドに電子が充塡されることがNaCl型相の不安定性をもたらすと考えられる。

窒素の不定比性が端成分MoNに関連したMoNy（$0.4 \leqq y \leqq 1.0$）において，試料の結晶構造及び電気性質に強く影響することも明かにした。

以上のように，N_{VE}が9～11まで変化する遷移金属窒化物固溶体を作製し，N_{VE}と固溶体の電子物性及び結晶構造との密接な関係を明かにすることができた。

論文の審査結果の要旨

NaCl型遷移金属窒化物は共有性および金属的結合を併せ持ち，高硬度・高融点に加えて金属的な導電性を示す。これらの化合物の物性と電子構造との関連性はリジッドバンド近似に基づいて議論され，価電子数（N_{VE}）10以下の化合物においては理論と実験結果との間に良い一致が得られている。しかし，N_{VE}が10以上ではNaCl型以外の構造が形成され易いこともあって，NaCl 型窒化物に関する研究例は極めて少なく，そのバンド構造に関しては不明の点が多い。

賴高潮君は1：1金属窒化物の構造の安定性を支配する因子ならびに$N_{VE}>10$における 電子構造を明らかにすることを目的として，N_{VE}が9から11まで連続変化するMoN-T_MN（T_M＝Nb, Zr, Ti）固溶体を合成し，N_{VE}及び窒素原子対金属原子の半径比（r_x/r_M）と結晶構造，電子的性質との関係を系統的に研究した。先ず固溶体の合成には反応性スパッタ法を用い，Vegard則に従うNaCl型溶体を合成した。固溶体については種々の熱処理条件と結晶構造の関係から構造とN_{VE}およびr_x/r_M との関係を定量的に議論し，NaCl 型及びWC型構造をそれぞれ安定にする条件を明らかにした。他方，X線光電子分光による固溶体のキャラクタリゼーションを行い，N_{VE} の増加（9→11）とともにdバンドにおけるフェルミ準位が高くなり，リジッドバンド近似がMoN および固溶体に適用可能であることなどを明らかにした。またホール効果を測定し，$N_{VE} \simeq 10.5$を境としてホール 係数が負から正に変わり，しかも11近傍では顕著な温度依存性を示すことを見出した。このような結果から伝導帯は主として2つのdバンドから成り，（p-d）＊バンドが一部dバンドに重なる（$N_{VE}>10$）ことも実験的に明らかにするとともに，このモデルに基づいた$N_{VE}>10$におけるNaCl型構造の熱的不安定性を説明した。

以上のように，赖高潮君の論文は遷移金属窒化物の結晶化学ならびに電子構造に関して多くの新しい知見を加えたものであって，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。