The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Crystal Chemistry and Properties of Double Metal Nitrides Consisting of Transition Metal and Typical Element
Author(s)	山本, 融
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38854
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 11 】

氏　　名	山本　融（やまもと　とおる）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　11020　号
学位授与年月日	平成 5 月 12 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科　無機及び物理化学専攻
学位論文名	Crystal Chemistry and Properties of Double Metal Nitrides Consisting of Transition Metal and Typical Element **（遷移金属元素と典型元素を組み合わせた複窒化物の結晶化学と物性）**
論文審査委員	（主査） 教授　金丸　文一 （副査） 教授　海崎　純男　　教授　河合　七雄　　教授　久司　佳彦

論文内容の要旨

金属窒化物は，金属と窒素との間の結合性において多様性に富み，異なった結合性を有する金属元素を組み合わせてどのような複窒化物が生成するか興味深い。本研究では，遷移金属と窒素間の結合性に関して新しい知見を得ることを目的として，遷移金属窒化物に対して，イオン性や共有結合性の強い金属窒化物を組み合わせて反応させ，新たにどのような複窒化物が生成するかを調べた。さらに，結晶構造と物性を検討することによって遷移金属複窒化物の化学結合性について検討した。

本研究ではまず，岩塩型構造を有す遷移金属窒化物 NbN とウルツ鉱型構造であり共有結合性の強いⅢb 族元素の窒化物（AlN, GaN, InN）を組み合わせて高温高圧下で反応させると，限られた組成において岩塩型固溶体 $Nb_{1-x}A_xN$（A=Ga, In）が得られることを見いだした。この $Nb_{1-x}Ga_xN$（$0 \leq x < 0.15$）固溶体において，4 配位指向性の強い Ga は 6 配位の Nb サイトを置換しているが Ga-N 間の共有結合性の為 Ga の周りはかなり歪んでおり，母体となる NbN の超伝導性に大きな影響を与えることがわかった。

次に，第一遷移金属（V, Cr, Co, Ni）の窒化物をイオン結合性の強いⅡa 族元素の窒化物（Ca_3N_2, Sr_2N）と組み合わせて反応させたところ，固溶体 $Ca_{1-x}Sr_xNiN$, また，新規な複窒化物として SrNiN, Ca_3CoN_3, Sr_3MN_3（M=V, Cr, Co）が得られたので，その合成法，結晶構造と物性および化学結合性について検討した。SrNiN では $Ca_{1-x}Sr_xNiN$ 固溶体中と同様, Ni^{1+}の ds 混成軌道を使って 2 個の窒素で Ni^{1+}が直線上に 2 配位されて$[NiN_{2/2}]^{2-}$鎖をつくっている。また，アルカリ土類金属イオンは常に窒素で四面体的に4配位されようとするために，SrNiN 中では $[NiN_{2/2}]^{2-}$鎖はジグザク鎖になると考えられた。アルカリ土類金属イオンの種類を変化させても，遷移金属の周りの窒素の配位状態はほとんど変化せず，遷移金属の種類によって変わった。Co よりも d 電子の少ない遷移金属では，遷移金属の形式電荷が M^{3+}で d^2s 混成軌道を使った平面 3 配位 $[MN_3]^{6-}$基がアルカリ土類金属を介して互いにつながる結晶構造を持つことがわかった。これらの複窒化物は，いずれも700℃以上の高温で反応させることによって得ることができ，遷移金属－窒素間の共有結合性に加えてアルカリ土類金属－窒素間のイオン結合性がこれらの複窒化物を安定化していると考えられた。

論文審査の結果の要旨

金属窒化物は，金属と窒素との間の結合性において多様性に富み，異なった結合性を有する金属元素を組み合わせてどのような複窒化物が生成するか興味深い。山本　融君は，Ⅱ族およびⅢ族元素と遷移金属元素とを組み合わせ，SrNiN などの新しい複窒化物群を見いだした。これらの化合物では，遷移金属と窒素は共有結合して基をつくり，これらの基とイオン性結合を形成するアルカリ土類金属を介して連繋された特異な結晶構造を持つことを明らかにした。さらに構造および化学結合性と電磁気的な物性の関係も明らかにした。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。